

**Untersuchungen zur
Flüssigphasenadsorption an Metall-
Organischen Gerüstverbindungen
und deren Anwendung als
Trägermaterialien in der
katalytischen Hydrierung**

DISSERTATION

DIPL.-CHEM. ANTJE HENSCHEL

Dresden 2011

Untersuchungen zur Flüssigphasenadsorption an Metall–Organischen Gerüstverbindungen und deren Anwendung als Trägermaterialien in der katalytischen Hydrierung

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden
von

DIPL.-CHEM. ANTJE HENSCHEL
geboren am 29. September 1979 in Görlitz

Eingereicht am 10. Mai 2011

Die Dissertation wurde in der Zeit von Januar 2007 bis Februar 2011 im Institut
für Anorganische Chemie I (Prof. Kaskel) angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Professor Dr. Stefan Kaskel, für die Überlassung des Themas und die anregenden Diskussionen.

Dr.-Ing. Ralph Krähnert möchte ich für die Untersuchung der Materialien in der Gasphasenhydrierung von Acetylen danken, die am Leibnitz Institut für Katalyse e.V. durchgeführt wurden.

Dem Arbeitskreis danke ich für die freundliche Aufnahme in die Reihen der Anorganiker und für die meist friedliche Zusammenarbeit in den „Heiligen Laborhallen“ des Fritz-Foerster Baus.

Unsere Glasfeen Patrizia Ahlers und Tanja Bibrach haben mir lange Zeit selbst die ausgefallensten Wünsche aus Glas erfüllt. Detlef Püschel, Gisela Haß und Simone Bardoux-Hess vielen Dank für den Nachschub an Chemikalien.

All meinen „Büroteilern“ (Heidi, Cole, Uli, Julia, Robert und Wolli) sei gedankt für eine herrliche Arbeitsatmosphäre und den nachmittäglichen Ideenaustausch bei einer Tasse Kaffee.

Irena und Kristina für scheinbar nie enden wollende, ab und an sehr hitzige fachliche Diskussionen und den ein oder anderen Denkanstoß.

Ein ganz dickes Dankeschön geht an alle fleißigen Korrekturleser (Irena, Kristina, Andreas). Vor allem an meine Schwester Bettina, die von den böhmischen Dörfern nur Bahnhof verstanden hat und dabei wie ein Schwein ins Uhrwerk blickte, aber dafür noch einige Rechtschreibfehler fand.

Nicht unerwähnt seien all die Studenten, die mich als Assistentin im Praktikum immer wieder daran erinnert haben, dass die Chemie sehr viel mehr ist als nur ein Haufen Formeln auf Papier, sondern viel mit Lust am Probieren, aber auch dem ein oder anderen Fluch zu tun hat.

Meinen Eltern gebührt der Dank für die fortwährende Unterstützung einer Sache, die ihnen nie wirklich ganz geheuer war.

Andreas

...

Ganz lieben Dank!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	7
Formelzeichen.....	8
Indizes	8
1 Einleitung und Motivation	9
2 Theoretische Betrachtungen und Stand der Forschung	11
2.1 Metall-organische Gerüstverbindungen	11
2.1.1 Prinzipieller Aufbau.....	11
2.1.2 Selektive Adsorption und Separation an MOFs.....	12
2.1.3 MOFs als Katalysatoren	13
2.1.4 MOFs als Trägermaterial für katalytisch aktive Metallpartikel	14
2.2 Strukturbeschreibung der verwendeten Materialien.....	15
2.3 MOFs mit zugänglichen Metallatomen.....	18
2.3.1 HKUST-1 (Cu_3BTC_2).....	18
2.3.2 $\text{Ni}_5\text{O}_2(\text{btb})_2$ (DUT-9)	19
2.3.3 Matériaux de l'Institut Lavoisier (MILs)	20
2.4 MOFs mit abgeschlossener Koordinationssphäre am Metallatom.....	21
2.4.1 MOF-5 (IRMOF-1, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$).....	21
2.4.2 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$	22
2.4.3 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{ndc})(\text{btb})_{4/3}$ (DUT-6).....	23
2.4.4 $\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})$ (DUT-4)	24
2.4.5 $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$	25
2.4.6 $\text{Zn}(\text{MeIM})_2$ (ZIF-8)	26
2.5 Adsorption an porösen Oberflächen	27
2.5.1 Begriffserklärung	27
2.5.2 Stickstoffphysisorption zur Charakterisierung poröser Materialien.....	27
Klassifizierung von Gasphysisorptionsisothermen nach IUPAC	28
Klassifizierung von Hysteresekurven nach IUPAC	29
Bestimmung des Porenvolumens.....	30
Bestimmung der spezifischen Oberfläche	31
Charakterisierung der verwendeten porösen Materialien.....	33
2.5.3 Klassische Flüssigphasenadsorption einer binären Mischung	34
2.6 Heterogene Katalyse.....	37
2.6.1 Hydrierungen im Dreiphasensystem	38

2.6.2	Flüssigphasenhydrierung mit MOFs als Katalysatorträger	39
2.6.3	Gasphasenhydrierung eines Acetylen/Ethylen-Gemisches.....	40
3	Methoden und Experimentelles.....	41
3.1	Synthesevorschriften und Charakterisierung der verwendeten Materialien	41
3.1.1	$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1)	41
3.1.2	$\text{Ni}_5\text{O}_2(\text{btb})_2$ (DUT-9)	41
3.1.3	$\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(1,4\text{-bdc})_3$ (MIL-101)	42
3.1.4	$\text{Fe}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(1,3,5\text{-btc})_2$ (MIL-100(Fe))	42
3.1.5	$\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-bdc})_3$ (MOF-5)	43
3.1.6	$\text{Zn}_4\text{O}(1,3,5\text{-btb})_2$	43
3.1.7	$\text{Zn}_4\text{O}(2,6\text{-ndc})(1,3,5\text{-btb})_{4/3}$ (DUT-6)	43
3.1.8	$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$	43
3.1.9	$\text{Al}(\text{OH})(2,6\text{-ndc})$ (DUT-4)	44
3.1.10	$\text{Zn}(\text{MeIM})_2$ (ZIF-8)	44
3.2	Allgemeine Vorschriften	45
3.2.1	<i>Incipient Wetness</i> Methode	45
3.2.2	Katalytische Hydrierung in der flüssigen Phase	45
3.2.3	Gasphasenhydrierung von Acetylen neben Ethylen.....	46
3.2.4	Flüssigphasenadsorption.....	47
4	Ergebnisse und Diskussion.....	48
4.1	Struktureigenschaften der untersuchten Materialien im Überblick.....	48
4.2	Untersuchungen zur Flüssigphasenadsorption an MOFs	50
4.2.1	Einfluss des Porenvolumens auf die adsorbierte Menge	50
4.2.2	Vergleich der Adsorption von unpolaren und polaren Substraten	53
4.2.3	Adsorption von Zimtsäureethylester an MIL-101 und DUT-9	54
4.2.4	Einfluss des Lösungsmittels	56
4.2.5	Exzessadsorptionsisothermen.....	61
4.3	Heterogen katalysierte Hydrierungen.....	63
4.3.1	MIL-101 als Trägermaterial	64
	Einfluss der Katalysatorvorbehandlung auf die Hydrierung von Styrol.....	66
	Untersuchungen zur Stofftransportlimitierung Gas/Flüssig	69
	Filtrationstest zur Überprüfung der Heterogenität der Mechanismus	70
	Erhöhung des Palladiumgehaltes.....	71
	Pd@MIL-101 im Vergleich mit Trägermaterialien auf Kohlebasis	75
4.3.2	Stabilität von MIL-100(Fe) unter reduktiven Bedingungen	77

4.3.3	HKUST-1 als Trägermaterial	80
4.3.4	$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ als Trägermaterial	83
4.3.5	Hydrierung unter Verwendung von Lösungsmitteln	88
	Einfluss des Lösungsmittels	88
	Hydrierung von Dreifachbindungen	89
4.3.6	Gasphasenhydrierung eines Acetylen/Ethylen-Gemisches	91
5	Zusammenfassung	94
6	Literaturverzeichnis	96
A	Anhang	102
	Verwendete Chemikalien und Geräte	102

Abkürzungen

BET	Brunnauer, Emmet und Teller
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
DEF	<i>N,N</i> -Diethylformamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DPA	Diphenylacetylen, Tolan
DPE	Diphenylethan, Bibenzyl
DUT	<i>Dresden University of Technology</i>
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
H ₂ bdc	1,4-Benzoldicarbonsäure, Terephthalsäure
H ₃ btc	1,3,5-Benzoltricarbonsäure, Trimesinsäure
H ₃ btb	1,3,5-Benzoltribenzoesäure
H ₂ ndc	2,6-Naphthalindicarbonsäure
HKUST	<i>Hong-Kong University of Science and Technology</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MeIM	2-Methylimidazolat
MIL	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i>
MOF	Metall-organische Gerüstverbindung (engl.: <i>Metal-Organic Framework</i>)
Pd[acac] ₂	Palladiumacetylacetonat
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: <i>powder X-ray diffraction</i>)
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: <i>small angle X-ray scattering</i>)
SBU	Strukturbaueinheit (engl.: <i>Structure, Secondary Building Unit</i>)
STP	Normalbedingungen (engl.: <i>standard temperature and pressure</i> , T = 273,15 K (0°C) und p = 101,325 kPa)
SVS	Stickstoffvolumen in der Sättigung in cm ³ g ⁻¹
TIPB	1,3,5-Triisopropylbenzol
ZIF	Zeolith Imidazolat Gerüstverbindung (engl.: <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>)

Formelzeichen

c	Konzentration
d	Durchmesser
d_P	Porendurchmesser in Å
M_{ads}	molare Masse des Adsorptivs in g mol^{-1}
m_{ads}	adsorbierte Masse des Substrates bezogen auf die Masse des Adsorbens in mg g^{-1}
m_S	Masse des Adsorbens
$\frac{n_a}{m_S}$	adsorbierte Gasmenge n_a bezogen auf die Masse des Adsorbens m_S
N_a	Avogadro Zahl ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
n	Stoffmenge
n_{max}	Stoffmenge des Adsorbats in der Monolage
p	Druck
p_0	Sättigungsdampfdruck des flüssigen Adsorptivs bei Siedetemperatur
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	universelle Gaskonstante ($8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
S_g	spezifische Oberfläche in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
T	Temperatur
t	Zeit
V	Volumen
V_{ads}	spezifisches Volumen des Adsorbats
V_P	spezifisches totales Porenvolumen in $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (bei $p/p_0 = 0,9$)
X	Umsatz des Eduktes
Y	Ausbeute des Produktes
x	Molenbruch
ε	Dielektrizitätskonstante
Γ	Exzessadsorption
θ	Beugungswinkel
ρ_{ads}	Dichte des Adsorptivs in g cm^{-3}
σ	Platzbedarf des Adsorbatmoleküls

Indizes

oben:	I	flüssige Bulkphase
	II	feste Phase
unten:	σ	kennzeichnet Exzess-Größen
	0	Ausgangszustand
	1, 2	Komponenten im binären flüssigem System, wobei Komponente 2 stets die bevorzugt adsorbierte bezeichnet
	eq	Gleichgewichtszustand
	kin	kinetisch

1 Einleitung und Motivation

Adsorption findet man in der Industrie und im Alltag an vielen Stellen und in unterschiedlichen Formen wieder. Mit Hilfe der Gasphasenadsorption an geeigneten porösen Materialien ist es unter anderem möglich, Abgase aus Verbrennungsanlagen zu reinigen und lösungsmittelhaltige Abluft aufzubereiten. Auch die Adsorption aus der flüssigen Phase ist ein wichtiger Prozess, zum Beispiel bei der Abwasserreinigung, Entfernung von Bitterstoffen aus Fruchtsäften oder der Gewinnung von Feinchemikalien und pharmazeutischen Wirkstoffen. Heutzutage finden poröse Materialien wie Zeolithe, Aktivkohlen, Aluminiumoxid oder auch Kieselgel industrielle Anwendung in diesem Gebiet.

Seit einigen Jahren wird auch der Einsatz einer, im Vergleich zu den eben genannten Materialien, relativ neuen Substanzklasse diskutiert, den metall-organischen Gerüstverbindungen (engl.: *Metal-Organic Frameworks*, MOFs).^[1-4] Diese zeigen, aufgrund der oftmals sehr hohen spezifischen Oberfläche bzw. der sehr großen Porenvolumina, verglichen mit Aktivkohlen und Zeolithen exzellente Kapazitäten in der Speicherung von Gasen, wie Wasserstoff, Methan oder Kohlenstoffdioxid.^[5, 6]

Neben der Gasspeicherung an MOFs scheint auch die adsorptive Trennung von Gasen an diesen Materialien sehr effizient zu sein. Die selektive Adsorption stellt einen sehr wichtigen Prozess in der chemischen Industrie dar, zum Beispiel bei der Reinigung von Wasserstoff oder Methan, CO₂-Abscheidung, Entfernung von Kohlenstoffmonoxid oder Schwefelverbindungen aus Kraftstoffen. In der petrochemischen Industrie werden poröse Materialien auch bei Trennprozessen von flüssigen Gemischen verwendet. Als Beispiel sei an dieser Stelle die Abtrennung von *p*-Xylol aus der C₈-Aromatenfraktion nach dem *PAREX*-Verfahren an Kationen-ausgetauschten Zeolithen erwähnt. Eine destillative Trennung ist, aufgrund der eng beieinanderliegenden Siedepunkte von *p*- und *m*-Xylol, nur für das *ortho*-Isomer möglich. Das bei den jeweiligen Trennprozessen verwendete Adsorbens sollte möglichst genau an die Trennaufgabe angepasst sein. Dabei sollten geeignete Adsorbentien neben einer hohen Adsorptionskapazität und Selektivität, auch eine gute Adsorptionskinetik zeigen und leicht regenerierbar sein.^[7]

Eine effiziente Trennung sowohl von gasförmigen als auch flüssigen Gemischen lässt sich durch verschiedene Trennmechanismen erreichen. Bei dem sogenannten Molsieb-Effekt werden ausschließlich Komponenten adsorbiert, welche die Poreneingänge passieren können, wie es z.B. bei der Absolutierung von Ethanol (selektive Wasseradsorption an Zeolith 3A) der Fall ist. Wird eine Komponente, aufgrund spezieller Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung bevorzugt adsorbiert, spricht man von einem thermodynamischen Mechanismus. Die Trennung nach einem kinetischen Mechanismus ist ebenfalls möglich. Dieser basiert auf den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der zu trennenden Komponenten im porösen Material und findet bei der Trennung von Methan und CO₂ an kohlenstoffhaltigen Molekularsieben Anwendung.^[8, 9]

Ein weiteres Anwendungsgebiet, bei dem die Adsorption eine sehr wichtige Rolle spielt, ist die heterogene Katalyse (Katalysatoren als Feststoffe; Reaktanden gasförmig und/oder flüssig). Schätzungsweise 90% der chemischen Prozesse können durch Katalysatoren beschleunigt werden.^[10] Die Verwendung von Katalysatoren in der chemischen und petrochemischen Industrie ermöglicht unter anderem die Herstellung von Kraftstoffen, Feinchemikalien, Nahrungsmitteln und Medikamenten. Dabei bieten heterogene Katalysatoren gegenüber der homogenen Variante den Vorteil, dass sie sich wesentlich leichter von dem Produkt abtrennen lassen, was oftmals sowohl mit einem geringeren Material- als auch Kostenaufwand verbunden ist.^[11] Die eingesetzten porösen Materialien können dabei selbst als Katalysatoren fungieren oder als Trägermaterial für eine katalytisch aktive Spezies dienen. Die Reaktanden liegen dabei, vor allem bei heterogen katalysierten Synthesen von Feinchemikalien, oftmals in der flüssigen Phase vor.^[12]

Wie bereits erwähnt, stellt die Adsorption/Desorption einen wichtigen Teilschritt in der Katalyse dar. Verglichen mit der Gasphasenadsorption ist der Adsorptionsvorgang in der Flüssigphase bisher weniger erforscht, da er wesentlich komplexer ist. Es müssen eine Vielzahl zusätzlicher Faktoren, wie die Polarität und der strukturelle Aufbau von Adsorbens und Adsorptiv, die Löslichkeit des zu adsorbierenden Substrates im jeweiligen Lösungsmittel, die Temperatur, die Konzentration der Lösung, aber auch die Konkurrenzadsorption des Lösungsmittels in Betracht gezogen werden. Sogar im einfachsten Fall, einem binären flüssigen System, ist die Zusammensetzung der adsorbierten Phase unbekannt.

Die Entwicklung hocheffizienter Adsorptions-, Trenn- und katalytischer Prozesse erfordert daher genaue Kenntnisse über den Gleichgewichtszustand von Adsorptionsvorgängen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Adsorptionseigenschaften in der Flüssigphase einer neuen Klasse poröser Materialien metall-organischen Gerüstverbindungen untersucht werden. Die Substrate und Lösungsmittel wurden im Hinblick auf eine spätere Anwendung der Verbindungen in Hydrierungsreaktionen ausgewählt. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten dieser MOFs, sollten die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Da die untersuchten metall-organischen Gerüstverbindungen in der Regel selbst nicht hydrieraktiv sind, sollten sie als Matrix für die Synthese von Palladium-Nanopartikeln verwendet werden. Die so gewonnenen Trägerkatalysatoren sollten in Hydrierungsreaktionen von terminalen, zyklischen, α,β -ungesättigten Alkenen und Alkinen getestet werden.

2 Theoretische Betrachtungen und Stand der Forschung

2.1 Metall-organische Gerüstverbindungen

2.1.1 Prinzipieller Aufbau

Das Interesse an porösen metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs, engl.: *Metal-Organic Frameworks*) ist, aufgrund ihrer meist ausgezeichneten Speichereigenschaften, in den letzten Jahren stark gestiegen. Erstmals von *Yaghi* als solche bezeichnet, unterscheiden sie sich von denen bis Mitte der 1990er Jahre bekannten porösen Verbindungen, wie z.B. Zeolithe und Aktivkohlen, durch ihren modularen Aufbau aus Metallionen oder Metallsauerstoffclustern, welche meist über organische Moleküle (Linker) untereinander verbunden sind. Je nach Verknüpfungsmuster lassen sich so dreidimensionale Netzwerke, aber auch zweidimensionale Schichtstrukturen bilden. Der Aufbau von Strukturen, bestehend aus eindimensionalen Strängen ist ebenso möglich. Die Poren solcher Materialien können ebenfalls unterschiedliche Formen, wie quasi-sphärisch, kanalartig oder käfigartig annehmen. Oftmals wird die Kombination von verschiedenen Porenarten und Porengrößen in einer Struktur beobachtet. Dabei lassen sich sehr hohe spezifischen Oberflächen von bis zu $6240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (nach *Brunauer-Emmet-Teller*, *BET*) und Porenvolumina bis $3,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (für MOF-210) erreichen.^[2, 13-17]

Die Porengröße, aber auch die Porengeometrie lässt sich durch Veränderung der organischen Linker variieren. Eine Verlängerung des Liganden führt oftmals zum gleichen Porenaufbau mit einer Aufweitung der Poren. *Yaghi* und seine Mitarbeiter veröffentlichten 2002 ausgehend von MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$) eine Reihe neuer Verbindungen, bei denen die Variation der Linker zur gleichen Netzwerktopologie führt, welche unter der Abkürzung *IRMOFs* (engl.: *Isoreticular Metal-Organic Frameworks*) bekannt sind. Die Durchmesser der Poren reichen dabei von $3,8 \text{ Å}$ bis in den Bereich kleiner Mesoporen von $28,8 \text{ Å}$.^[18] Die Vergrößerung der Poren durch das Verlängern des Linkers ist allerdings nicht endlos möglich. Findet ein weiteres Netzwerk genügend Platz in dem Porensystem, kommt es in vielen Fällen zur Durchdringung von zwei oder mehr Netzwerken, was wiederum eine Verkleinerung des zugänglichen Porenvolumens zur Folge hat. Viele der bekannten MOFs sind mikroporös, d.h. sie besitzen Poren mit einem Porendurchmesser kleiner 20 Å .

In den letzten Jahren ist es dennoch einigen Arbeitsgruppen gelungen, nicht-interpenetrierte MOFs mit kleinen Mesoporen herzustellen.^[19-23] Die Existenz größerer Poren und Poreneingänge ermöglicht z.B. die Adsorption sterisch anspruchsvoller Biomoleküle für den Einsatz in der gezielten Pharmakotherapie.^[24] Auch für die Gasspeicherung bei hohen Drücken bis etwa 200 bar sind Poren zwischen 20 bis 30 Å von Vorteil. Durch die Verschiebung des Maximums der Exzessadsorption zu höheren Drücken können trotz der niedrigeren AdsorptionSENTHALPIE höhere Speicherkapazitäten im Vergleich zu kleinporigen Materialien erreicht werden.^[20]

2.1.2 Selektive Adsorption und Separation an MOFs

Nachdem in den ersten Jahren nach Entdeckung der MOFs vorwiegend die Veröffentlichung neuer poröser Koordinationsverbindungen im Fokus lag, rücken inzwischen viel mehr die Anwendungen dieser Materialien in den Vordergrund. Die Speicherung, Reinigung und Trennung von Gasen waren von Anfang an sehr erfolgversprechende Anwendungsgebiete für MOFs. So wurden bis zum jetzigen Zeitpunkt zahlreiche Abhandlungen publiziert, die sich zum einen mit der experimentellen Ermittlung von Gasspeicherkapazitäten, aber auch mit den theoretischen Grundlagen im Bereich der Gasadsorption an diesen Materialien befassen.^[5, 6, 18, 25-46] Im Vergleich dazu sind Anwendungsmöglichkeiten wie die Adsorption aus der flüssigen Phase und die Verwendung von MOFs als Katalysatoren bzw. Katalysatorträger weitaus weniger erforscht.

Die Untersuchungen der Arbeitsgruppen um *De Vos* und *Denayer* zeigen den erfolgreichen Einsatz und das hohe Potential dieser metall-organischen Gerüstverbindungen in der selektiven Adsorption und Trennung von flüssigen Gemischen. Bei ersten Versuchen zeigte das vanadiumhaltige Terephthalat MIL-47 hohe Selektivitäten bei der Trennung eines Gemisches bestehend aus Ethylbenzol, *m*- und *p*-Xylol, welches in der petrochemischen Industrie bei Crack-Prozessen als C₈-Aromatenfraktion anfällt.^[47] Da eine destillative Trennung solcher Gemische aufgrund der ähnlichen Siedepunkte zwischen 136°C und 139°C nicht möglich ist, werden großtechnisch derzeit Zeolithe eingesetzt, um die Komponenten durch selektive Adsorption zu separieren. Neben den Experimenten zur adsorptiven Trennung der Xylol-Isomeren wurden 2008 auch Ergebnisse zur selektiven Separation von Ethyltoluol- und Cymen-Isomerenmischungen an dem aluminiumhaltigen Terephthalat MIL-53 veröffentlicht. Es zeigte sich eine starke Affinität von MIL-53(Al) gegenüber den *ortho*-Isomeren. Im Vergleich zu MIL-47 ist MIL-53 effektiver bei der Separation von Ethyltoluol- und Cymen-Isomeren.^[48] In weiteren Studien dieser Arbeitsgruppen wurden die verschiedenen Selektivitäten bei der Adsorption von unterschiedlich substituierten Olefinen, Alkyl-naphthalin und Dichlorbenzol aus der flüssigen Phase an Cu₃(btc)₂, MIL-47, MIL-53(Al) und MIL-96 (ein aluminiumhaltiges Trimesat) in Batch-, chromatographischen und Durchbruchexperimenten untersucht.^[49-51]

Die Verwendung von MOFs als Säulenmaterial in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, engl.: *High-Performance Liquid Chromatography*) und der Gaschromatographie (GC, engl.: *Gas Chromatography*) wurde bereits sehr früh als mögliches Anwendungsgebiet für diese Materialien vorgeschlagen. *Matzger* und seine Mitarbeiter verwendeten z.B. MOF-5 und Cu₃(btc)₂ als poröse Materialien für die Herstellung von HPLC-Säulen. Mit diesen war es möglich, Gemische bestehend aus verschiedenen großen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu trennen. Als Mechanismus für die Trennung wurde der Molsieb-Effekt vorgeschlagen.^[52] Erstmals wurde 2010 von *Gu et al.* der Einsatz von MIL-101 als stationäres Säulenmaterial für die Gaschromatographie beschrieben. Damit konnte die gaschromatographische Trennung der drei Xylol-Isomere und Ethylbenzol in weniger als zwei Minuten bei gleichbleibender Temperatur von 160°C erreicht werden.^[53]

Bei den bisher vorgestellten Anwendungen handelt es sich um Separationsprozesse von Produktgemischen, in denen die voneinander zu trennenden Komponenten meist in ähnlich hohen Konzentrationen vorliegen. Eine andere Herausforderung für Adsorptionsmaterialien sind Reinigungsprozesse, bei denen Verunreinigungen abgetrennt werden sollen, die in Konzentrationen von wenigen ppm anfallen. Ein Prozess von großer industrieller Bedeutung ist die Entschwefelung von Benzin und Dieselkraftstoff. Die von *Cychosz et al.* getesteten kupfer- und zinkhaltigen metallorganischen Gerüstverbindungen wiesen, im Vergleich zum ebenfalls untersuchten Zeolith Na(Y), in der selektiven Adsorption von drei Schwefelverbindungen mit unterschiedlichen Ausmaßen aus einer *iso*-Octanlösung bessere Adsorptionscharakteristika auf.^[54, 55]

2.1.3 MOFs als Katalysatoren

Die Verwendung von MOFs in katalytischen Reaktionen bietet sich aufgrund ihrer funktionalisierbaren Oberfläche und der einheitlichen Porensysteme an. Sie könnten im Hinblick auf ihre erreichbaren Porengrößen eine Ergänzung zu Zeolithen und mesoporösen Materialien darstellen, welche mittlerweile als poröse Katalysatoren in industriellen Prozessen etabliert sind.

Ein Großteil der bisher veröffentlichten Arbeiten zur Katalyse betrifft Reaktionen, bei denen MOFs mit sogenannten frei zugänglichen Koordinationsstellen an den Metallatomen Anwendung finden. Solche Stellen lassen sich bei manchen MOFs durch Entfernen von am Metallatom koordinierten Lösungsmittelmolekülen generieren, ohne dass dabei die Struktur kollabiert. Häufig wird zur Überprüfung, ob Lewis-saure bzw. -basische Zentren in porösen Verbindungen zugänglich sind, auf zwei Reaktionen zurückgegriffen. Dabei handelt es sich zum einen um die Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylcyanid.^[56-60] Die zweite Modellreaktion ist die Knoevenagel Kondensation von Benzaldehyd mit unterschiedlich aktivierten Methylanderivaten.^[61-63] Die katalytisch aktiven Zentren, der für diese Reaktion verwendeten MOFs, findet man meist nicht direkt am Metallsauerstoffcluster. Bei diesen handelt es sich oft um Aminogruppen, die entweder durch eine postsynthetische Modifizierung oder aber bereits während der Synthese in Form eines aminosubstituierten Linkers in die Struktur eingebracht werden. Die Arbeiten von *Gascon et al.*^[63] zeigen die Ergebnisse der Knoevenagel Kondensation von Benzaldehyd mit Ethylcyanoacetat katalysiert durch IRMOF-3 (zinkhaltiges Aminoterephthalat) und NH₂-MIL-53 (aluminiumhaltiges Aminoterephthalat). Neben einem starken Adsorptionseffekt zu Beginn der Reaktion, wird für IRMOF-3 auch ein starker Lösungsmittelleffekt beschrieben. Bei der Verwendung verschiedener Lösungsmittel mit Dielektrizitätskonstanten ϵ zwischen 2,4 und 48,9 zeigte sich, dass für die mit IRMOF-3 katalysierte Reaktion in DMSO ($\epsilon = 48,9$) die besten Ergebnisse mit einer nahezu quantitativen Ausbeute nach einer Stunde erzielt werden konnten. Der Einsatz des unpolaren Toluol ($\epsilon = 2,4$) hingegen war mit Ausbeuten von etwa 5% nach zwei Stunden weniger erfolgreich.

Auch weitere recht zahlreiche Reaktionen, welche sich mit Hilfe von MOFs katalysieren lassen, wurden in der letzten Zeit veröffentlicht.^[64-66]

2.1.4 MOFs als Trägermaterial für katalytisch aktive Metallpartikel

MOFs können nicht nur selbst als Katalysatoren fungieren. Ihre meist sehr hohen spezifischen Oberflächen machen sie auch für den Einsatz als Trägermaterialien für die Immobilisierung homogener Katalysatormoleküle oder die Synthese von Metall- und Metalloxidnanopartikeln interessant. Das Einbringen von Metallen in poröse Materialien für katalytische Anwendungen, aber auch zur Erhöhung der Gasspeicherkapazitäten kann dabei auf verschiedenen Wegen erfolgen.^[67, 68]

Eine Möglichkeit ist die Gasphaseninfiltration, bei der sich sehr hohe Beladungen an Metallpartikeln von mehr als 30 Gew.% erreichen lassen. Auf diese Weise wurden in den letzten Jahren bereits Pt, Au, Pd^[69, 70] und Ru^[71] in MOF-5 und MOF-177^[72] eingebracht. Precursorverbindungen, die bei diesem Prozess verwendet werden, sind meist leicht zu zersetzende metallorganische Komplexe.

Eine zweite Methode stellt die Fällungssynthese dar, bei der bereits während der MOF-Synthese das Metallsalz zugegeben wird. *Opelt et al.* beschrieben 2008 die erfolgreiche Synthese von Pd@MOF-5 durch Verwendung von Zinknitrat, Palladiumnitrat und Terephthalsäure. Der so synthetisierte Katalysator fand Anwendung in der Hydrierung von Zimtsäureethylester.^[73]

Ein Verfahren, welches in dieser Arbeit Anwendung fand, wird als *Incipient-Wetness*-Methode bezeichnet. Bei diesem Imprägnierverfahren wird eine gewünschte Menge der in fester Form vorliegenden Precursorverbindung in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel (z.B. Chloroform) gelöst und dem aktivierten MOF zugetropft. Die Menge des eingesetzten Lösungsmittels entspricht dabei dem Porenvolumen der porösen Verbindung. Durch Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Reduktion der Precursorverbindung erhält man *M@MOF* mit der gewünschten Beladung. Die hohe Aktivität dieser Verbindungen im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Aktivkohlen mit gleichem Palladiumgehalt konnte z.B. in der Hydrierung von Styrol gezeigt werden.^[57, 74, 75]

2.2 Strukturbeschreibung der verwendeten Materialien

Die in dieser Arbeit untersuchten MOFs lassen sich in zwei verschiedene Gruppen einteilen.

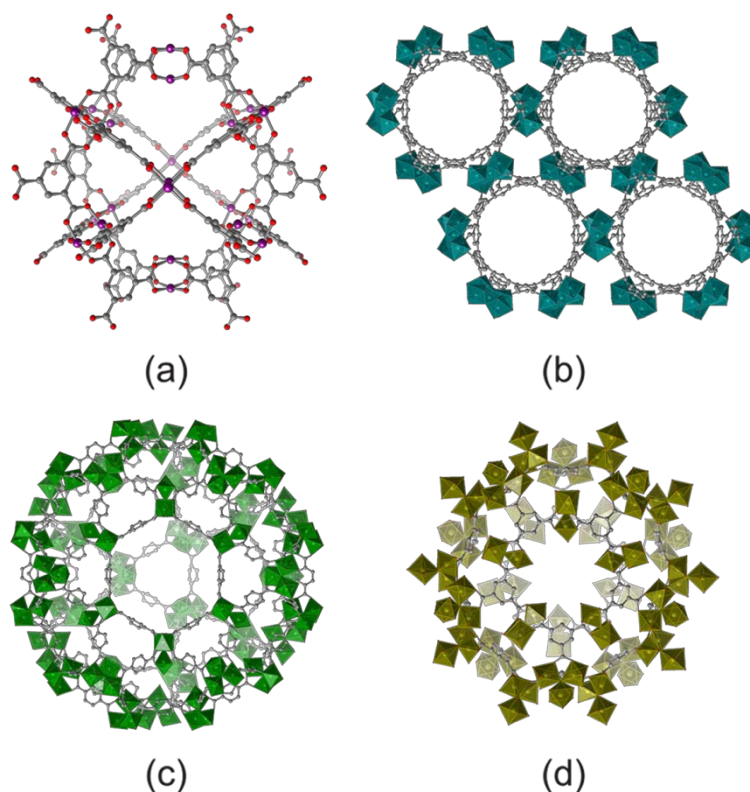


Abb. 1 Ausschnitte der Kristallstrukturen ausgewählter MOFs: (a) $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, (b) DUT-9, (c) MIL-101 und (d) MIL-100(Fe). Kohlenstoff-, Sauerstoffatome sind in Grau bzw. Rot dargestellt. Die Metallatome (bzw. die Koordinationspolyeder) sind in folgenden Farben abgebildet: Kupfer in Violett, Nickel in Türkis, Chrom in Grün, Eisen in Ocker.

Zur ersten lassen sich das Kupfersalz der Trimesinsäure $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (HKUST-1, Abb. 1a),^[14] das aus Nickel und Benzotribenzoat aufgebaute $\text{Ni}_5\text{O}_2(\text{btb})_2$ (DUT-9, Abb. 1b),^[21] das auf Chrom basierende Terephthalat $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(1,4\text{-bdc})_3$ (MIL-101, Abb. 1c)^[19] und das Eisentrimestat $\text{Fe}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(1,3,5\text{-btc})_2$ (MIL-100(Fe), Abb. 1d)^[76] zuordnen.

Bei diesen Verbindungen ist die Koordinationssphäre des Metallatoms durch Wasser oder andere Lösungsmittelmoleküle aufgefüllt. Im Gegensatz zu den meist geladenen Linkern, welche die Metallatome bzw. Metallsauerstoffcluster miteinander verbinden, lassen sich die neutralen Lösungsmittelmoleküle im Vakuum bei erhöhten Temperaturen entfernen. Die dabei erzeugten freien Koordinationsstellen am Metallatom sind in Abb. 2 durch Pfeile markiert. An diesen frei zugänglichen Koordinationsstellen kann das jeweilige Substratmolekül koordinieren und für die Reaktion mit einem zweiten Molekül aktiviert werden. Wie auch in anderen Arbeiten gezeigt wurde, sind HKUST-1 und MIL-101 geeignete Materialien für die heterogene Katalyse.^[56, 57, 77]

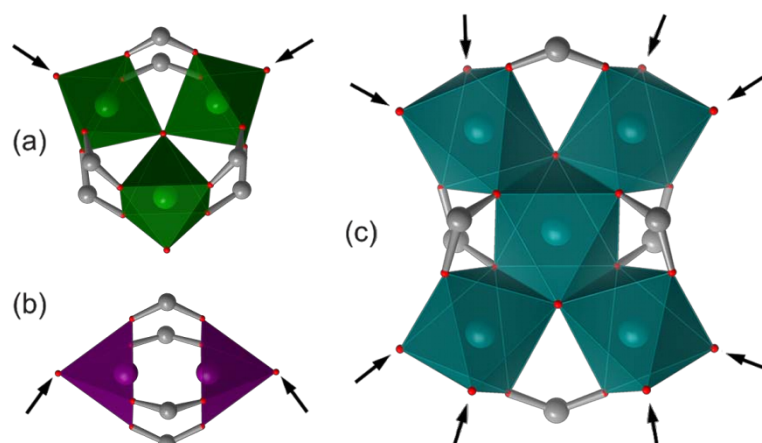


Abb. 2 Die Metallsauerstoffcluster in: (a) MIL-101 bzw. MIL-100(Fe), (b) $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (HKUST-1) und (c) $\text{Ni}_5\text{O}_2(\text{btb})_2$ (DUT-9). Die Pfeile markieren die durch Lösungsmittelmoleküle besetzten Koordinationsstellen.

Die zweite Gruppe beinhaltet auf Zn_4O^{6+} -Cluster basierende MOFs wie MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$, Abb. 3a),^[2] $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$ (Abb. 3b)^[78] und DUT-6 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{ndc})(\text{btb})_{4/3}$, Abb. 3c),^[20] sowie das auf Aluminium basierende MOF DUT-4 ($\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})$, Abb. 3d),^[79] das „pillared“ MOF $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (Abb. 3e)^[80] und das Zink-Imidazolat ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{MeIM})_2$, Abb. 3f).^[81] Aufgrund der nicht vorhandenen Carboxylat-Gruppen im Linker nimmt ZIF-8 eine Sonderstellung ein.

Ein entscheidender Faktor und oft auch geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der heterogenen Katalyse im flüssigen Medium ist die Diffusion der Reaktanden durch das Porensystem zum aktiven Reaktionszentrum. Die Porengeometrie des Katalysators ist ein demnach wichtiger Faktor bei Adsorption- und Diffusionsvorgängen eines Substrates. Sind die Dimensionen der Poren kleiner als das Edukt oder das verwendete Lösungsmittel, kann das die Reaktionszeiten verlängern oder dazu führen, dass die Reaktion nicht stattfindet. Handelt es sich um ein MOF mit kugelförmiger Porengeometrie, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Ad- bzw. Desorption von großen Molekülen abhängig von der Größe des Poreneingangs und nicht vom meist größeren Porendurchmesser. Von den verwendeten Materialien haben $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (Abb. 1a), MIL-101 (Abb. 1c), MIL-100(Fe) (Abb. 1d), DUT-6 (Abb. 3c) und ZIF-8 (Abb. 3f) das oben beschriebene kugelförmige Porensystem.

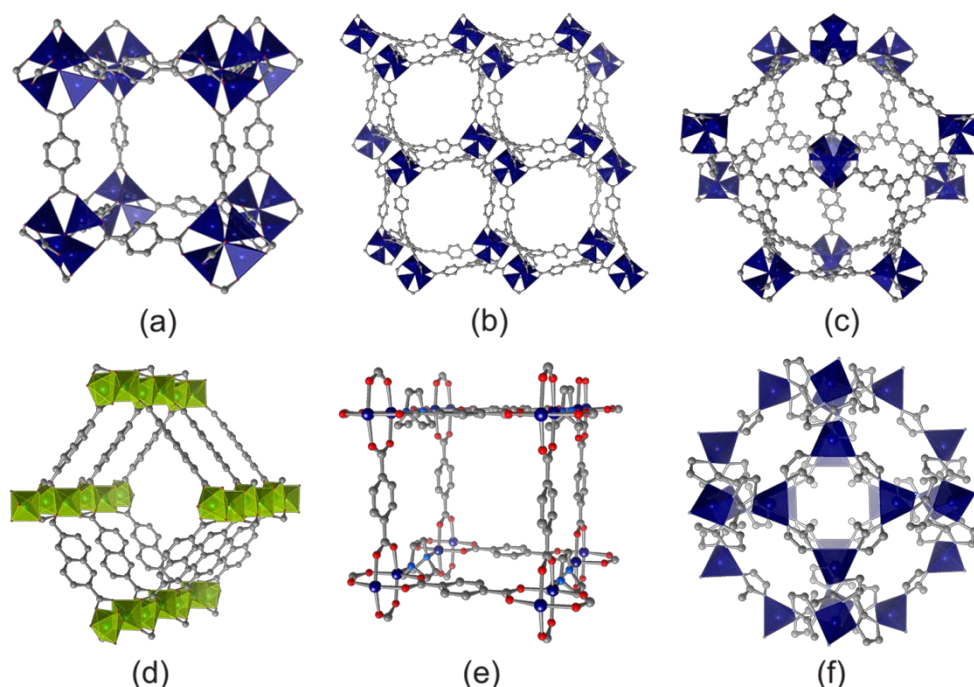


Abb. 3 Ausschnitte der Kristallstrukturen ausgewählter MOFs: (a) MOF-5, (b) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$, (c) DUT-6, (d) DUT-4, (e) $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ und (f) ZIF-8. Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoffatome sind in Grau, Rot und Hellblau dargestellt. Die Metallatome (bzw. die Koordinationspolyeder) sind in folgenden Farben abgebildet: Zink in Dunkelblau und Aluminium in Hellgrün.

Im Gegensatz zu dieser sphärischen Geometrie sind bei MOFs, deren Aufbau zu Kanälen führt, wie z. B. MOF-5 (Abb. 3a), $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$ (Abb. 3b), DUT-4 (Abb. 3d), oder $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (Abb. 3e), die Ausmaße des Kanals der limitierende Faktor.

Um die Unterschiede zwischen den verwendeten Verbindungen herauszustellen, wird in den folgenden Kapiteln der Aufbau der einzelnen Strukturen etwas genauer betrachtet. Die Daten für die Strukturbeschreibung (Porengeometrie, Porendurchmesser d_p) wurden dabei der jeweils angegebenen Literaturstelle entnommen. Die Größe des Poreneingangs wurde aus der Kristallstruktur der jeweiligen Verbindung berechnet (siehe auch Kapitel 4.1 Seite 48).

2.3 MOFs mit zugänglichen Metallatomen

2.3.1 HKUST-1 (Cu_3BTC_2)

Eines der am längsten bekannten MOF-Systeme ist das von *Chui et al.* erstmals 1999 publizierte HKUST-1 (kurz für *Hongkong University of Science and Technology*; auch $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ genannt).^[14] Auch wegen der hohen thermischen Stabilität bis ca. 240°C konnte dieses Material bereits in zahlreichen Gebieten Anwendung finden.^[6, 29, 44, 52, 56, 77, 82-87]

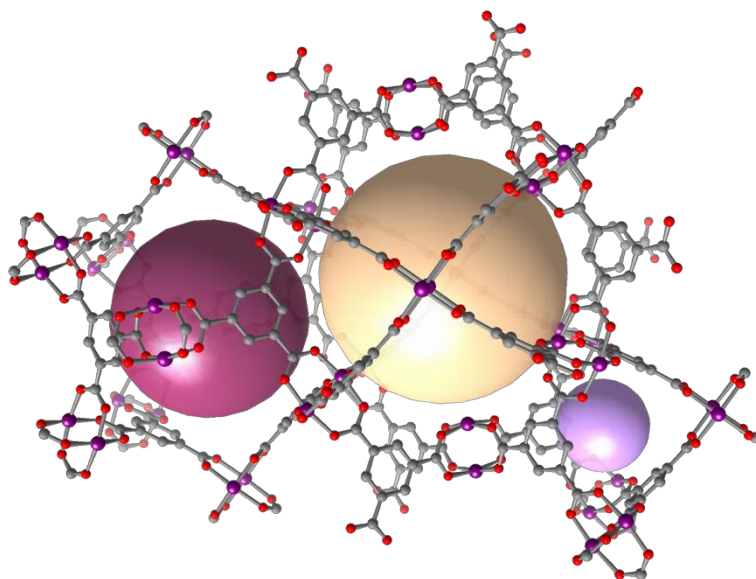


Abb. 4 Große hydrophile (helle Kugel), große (weinrote Kugel) und kleine (violette Kugel) hydrophobe Pore in HKUST-1. Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Kupferatome sind in Grau, Rot und Lila dargestellt.

Zwei Kupferatome bilden mit vier Carboxylaten die quadratische SBU, was zu einem der bekanntesten Struktur motive führt, dem Schaufelrad (Abb. 2b, Seite 16). Die pseudooktaedrische Koordination der Kupferatome wird in den axialen Positionen durch Wasser aufgefüllt. Aus dieser SBU lässt sich durch die Verwendung von 1,3,5-Benzoltricarboxylat als Linker ein dreidimensionales Netzwerk mit drei verschiedenen Poren aufbauen (Abb. 4).

Durch die Anordnung der Schaufelräder entstehen große Poren ($d \sim 13,5\text{\AA}$, dargestellt durch die helle Kugel in Abb. 4) mit hydrophilem Charakter. Die frei zugänglichen Koordinationsstellen der Metallsauerstoffcluster, an denen nach der Synthese Wassermoleküle koordiniert sind, zeigen in diese Pore hinein. Für die zwei hydrophoben Poren lassen sich Porendurchmesser von etwa 11\AA für die größere (Abb. 4 weinrote Kugel) und 5\AA im Falle der kleineren Pore (Abb. 4 violette Kugel) bestimmen.^[85] Über Poreneingänge von ca. $6,6\text{\AA}$ bzw. $4,2\text{\AA}$ sind die verschiedenen Poren zugänglich.

2.3.2 $\text{Ni}_5\text{O}_2(\text{btb})_2$ (DUT-9)

Das erst Mitte 2010 vorgestellte nickelhaltige Benzoltribenzoat hat von den in diesem Kapitel beschriebenen MOFs die meisten frei zugänglichen Koordinationsstellen pro Metallsauerstoffcluster (Abb. 2c Seite 16).^[21]

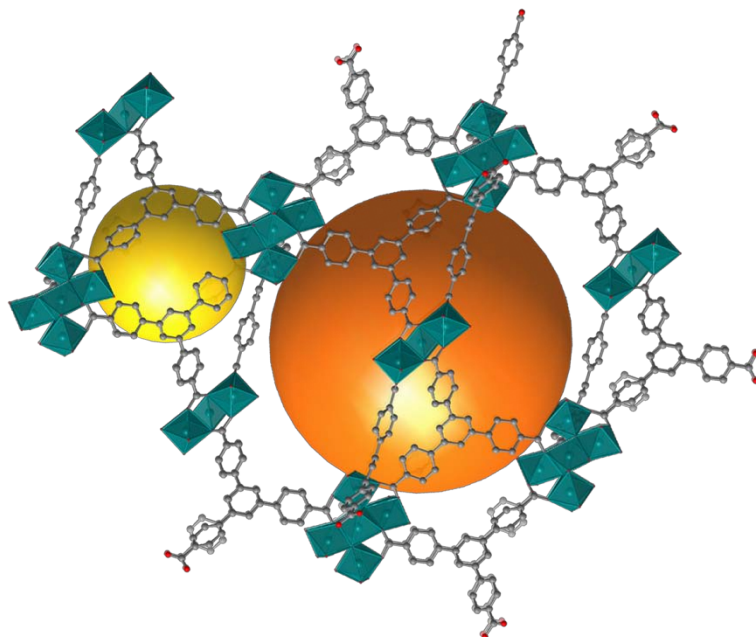


Abb. 5 Mesopore (orange) und Mikropore (gelb) von $\text{Ni}_5\text{O}_2(\text{btb})_2$ (DUT-9). Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Nickelatome (bzw. die Koordinationspolyeder) sind in Grau, Rot und Türkis dargestellt.

Der Cluster besteht aus fünf Nickelatomen, die oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind. Die Oktaeder sind dabei über zwei μ_3 -Sauerstoffatome und sechs Carboxylate verknüpft. In den axialen Koordinationspositionen des zentralen Nickelatoms befindet sich je ein μ_3 -O, während die äquatorialen Stellen durch ein Sauerstoffatom der Carboxylatlinker besetzt werden. Die anderen vier Nickelatome werden neben drei Sauerstoffatomen aus dem Linker und einem μ_3 -Sauerstoff zusätzlich durch jeweils ein Sauerstoffatom aus dem Lösungsmittel (DEF, DMF) und aus Wasser koordiniert.

Die SBUs werden in einer Schicht mit vier Linkern verknüpft. Die zwei weiteren Linker pro SBU verbinden die angrenzenden Schichten mit der betrachteten. Aus diesem Aufbau ergeben sich parallele Netze, die in der kristallographischen Richtung *c* in ABC-Folge übereinander gestapelt sind. Es werden zwei Porenarten aufgespannt, eine kleine Mesopore (Abb. 5 orangefarbene Kugel) mit einem inneren Durchmesser von ca. 25 Å und eine Mikropore (Abb. 5 gelbe Kugel) von etwa 13 Å. In der kristallographischen *c*-Richtung zeigt sich durch die Porenanordnung eine hexagonale Kanalstruktur mit einer Öffnung von etwa 13 Å.^[21]

2.3.3 Matériaux de l'Institut Lavoisier (MILs)

Als recht robust gegen Luftfeuchtigkeit sowie extreme Reaktionsbedingungen haben sich die von Férey *et al.* erstmals 2005 publizierten chromhaltigen Systeme MIL-100 ($\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{btc})_2$) und MIL-101 ($\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})_3$) erwiesen.^[19] Seit 2007 ist das eisenhaltige MIL-100(Fe) ($\text{Fe}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{btc})_2$) bekannt,^[76] welches anstelle der toxischen chromhaltigen Variante in Untersuchungen der gezielten Pharmakotherapie zum Einsatz kam.^[24] Beide Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus (MIL-101 bis ca. 350°C und MIL-100(Fe) bis etwa 270°C).

Die beiden Verbindungen sind isoretikular aufgebaut, d.h. sie besitzen Netzwerke mit analogem Bauprinzip (Abb. 6). Sie unterscheiden sich, abgesehen vom verwendeten Metall, durch den organischen Linker (Trimesinsäure (H_3btc) für MIL-100(Fe) und Terephthalsäure (H_2bdc) für MIL-101). Diese verknüpfen vier Metallsauerstoffcluster zu einem mikroporösen Supertetraeder (d ~ 6,6Å bzw. 8,7Å; Abb. 6 orangefarbene Kugel). Der Cluster besteht aus drei Metallatomen, welche eine oktaedrische Koordination aufweisen (Abb. 2a Seite 16). Die drei Oktaeder sind über ein μ_3 -Sauerstoffatom eckenverknüpft. Alle äquatorialen Positionen der Oktaeder werden durch die Sauerstoffatome des Linkers besetzt. Zwei der drei noch verbleibenden terminalen axialen Oktaederpositionen werden durch Wasser, die übrige durch Fluorid oder Hydroxid aufgefüllt.

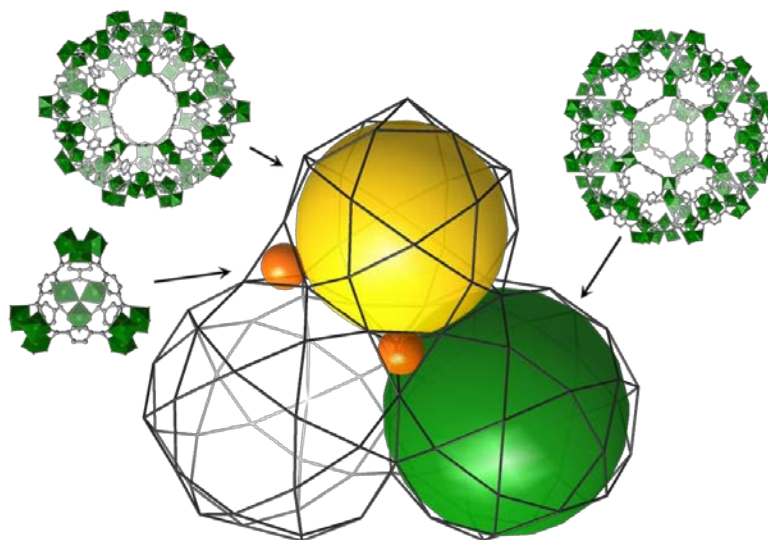


Abb. 6 Vereinfacht dargestellter Porenaufbau von MIL-101 bzw. MIL-100(Fe). Supertetraeder in Orange, kleine Mesopore in Gelb, große Mesopore in Grün dargestellt. In der Ball-and-Stick-Darstellung (MIL-101) sind die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Chromatome (bzw. die Koordinationspolyeder) in Grau, Rot und Grün dargestellt.

Durch Eckenverknüpfung der Supertetraeder werden zwei Mesoporen gebildet. Die größere der beiden Mesoporen wird aus 28 Supertetraedern aufgebaut und hat einen inneren Durchmesser von ca. 29 bzw. 34Å (Abb. 6 grüne Kugel). Aus der Anordnung der Supertetraeder ergeben sich vier hexagonale (mit einer Öffnung von ca. 8,6 bzw. 16,3Å) und 12 pentagonale Poreneingänge (ca. 5,5 und 12,5Å). Die kleine Mesopore mit einem Innendurchmesser von ca. 25 bzw. 29Å ist ausschließlich über pentagonale Fenster zu erreichen.

2.4 MOFs mit abgeschlossener Koordinationssphäre am Metallatom

2.4.1 MOF-5 (IRMOF-1, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$)

Einer der wohl bekanntesten Vertreter der MOFs ist MOF-5, erstmals veröffentlicht 1999 von *Yaghi et al.*^[2] Seitdem sind zahlreiche Publikationen erschienen, die sich mit der Herstellung des Materials nach alternativen Syntheserouten,^[88-91] aber auch mit möglichen Anwendungen dieses Systems als Katalysator, Katalysatorträger^[69, 73, 75, 92-95] oder Speichermaterial für Wasserstoff und Methan befassen.^[3, 18, 25, 88, 96] Aufgrund des sehr einfachen Aufbaus bietet sich das System für die Grundlagenforschung dieser Materialgruppe an.^[97-99]

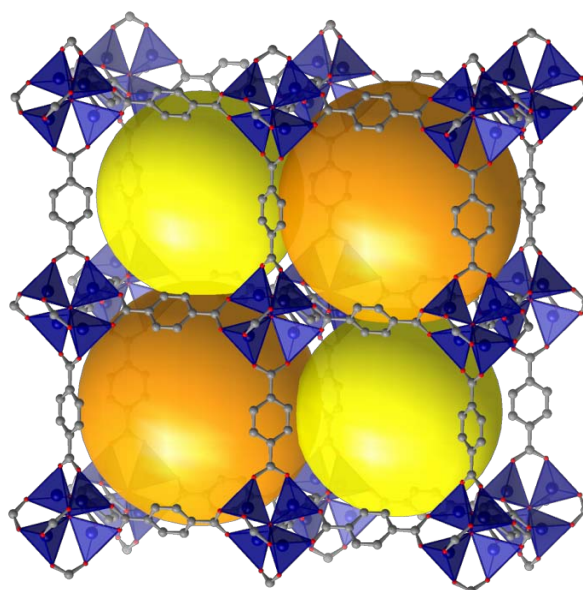


Abb. 7 Kanalstruktur von MOF-5, die große Pore ist in Orange, die Kleine in Gelb dargestellt. Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Zinkatome (bzw. die Koordinationspolyeder) sind in Grau, Rot und Dunkelblau dargestellt.

Der modulare Aufbau der MOFs lässt sich am Beispiel von MOF-5 (Abb. 7) am einfachsten verdeutlichen. Als Grundbausteine dienen Zn_4O^{6+} -Cluster, die dann durch sechs planare Terephthalat-Linker (bdc) zu einem dreidimensionalen kubischen Netzwerk verknüpft werden. In dem so entstehenden Würfel können, je nach Ausrichtung des Benzolrings, Kugeln mit einem inneren Durchmesser von 11 Å (Seiten der Benzolringe zeigen in die Pore) bzw. 15 Å (Flächen der Benzolringe zeigen nach innen) abgebildet werden. Die Kanäle von MOF-5 werden durch eine Öffnung von ca. 7,7 Å begrenzt.^[2, 100] Ersetzt man Benzoldicarboxylat durch das längere *p*-Terphenyl-4,4'-dicarboxylat lässt sich der Porendurchmesser im Fall von IRMOF-16 (isoretikuläre MOFs) bis auf 28,8 Å steigern.^[18]

MOF-5 ist bis 300 °C thermisch stabil, allerdings sollten Proben der Verbindung zwingend unter Schutzatmosphäre behandelt werden. Bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit werden die Zn_4O^{6+} -Cluster hydrolysiert und es kommt zu einer Strukturumwandlung, die oftmals den Verlust der Porosität zur Folge hat.^[75, 101]

2.4.2 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$

In Erweiterung zu der von *Yaghi et al.* 2004 vorgestellten Struktur von MOF-177^[102] wurde Anfang 2008 von *Matzger* und seinen Mitarbeitern die Synthese drei weiterer Verbindungen unter Verwendung von Benzotribenzoat (btb) als Linker und Zinknitrat veröffentlicht.^[78] Die Strukturen werden durch den Wechsel des Lösungsmittels erhalten. Das nicht-interpenetrierte MOF-177 kristallisiert aus einer Lösung der Edukte in DEF als Hauptprodukt. Neben dieser Hauptphase konnte noch eine zweite beobachtet werden, deren Kristalle stäbchenförmig vorlagen (bei *Matzger et al.*^[78] als Zn/BTB-ant bezeichnet).

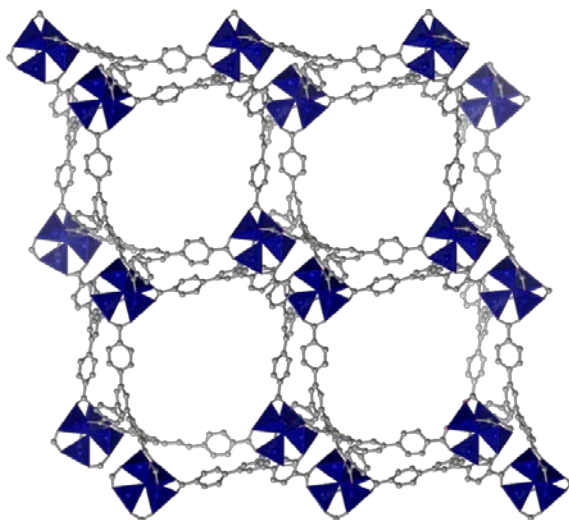


Abb. 8 Kanalstruktur von $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$, die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Zinkatome (bzw. die Koordinationspolyeder) sind in Grau, Rot und Dunkelblau dargestellt.

Durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen und Verwendung von DMF als Lösungsmittel anstelle von DEF, konnte das als $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$ identifizierte System phasenrein hergestellt werden.

Die Lösung der Kristallstruktur zeigt, dass im Gegensatz zu der nichtdurchdrungenen Struktur von MOF-177 ein dichteres und zweifach interpenetriertes Netzwerk ausgebildet wurde. Wie bei der zuvor beschriebenen Struktur von MOF-5, dient auch im Fall von $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$ ein Zn_4O^{6+} -Cluster als Verknüpfungspunkt für sechs trifunktionelle Liganden. Unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien der Netzwerk-Atome lassen sich die Abmessungen der Kanäle mit $8,7\text{\AA} \times 10\text{\AA}$ bestimmen (für die genaue Berechnung siehe Kapitel 4.1 Seite 48).

2.4.3 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{ndc})(\text{btb})_{4/3}$ (DUT-6)

Mit DUT-6 wurde Ende 2009 eine neue hochporöse Verbindung mit Mesoporen veröffentlicht.^[20] Das Material ist bis etwa 380°C thermisch stabil.

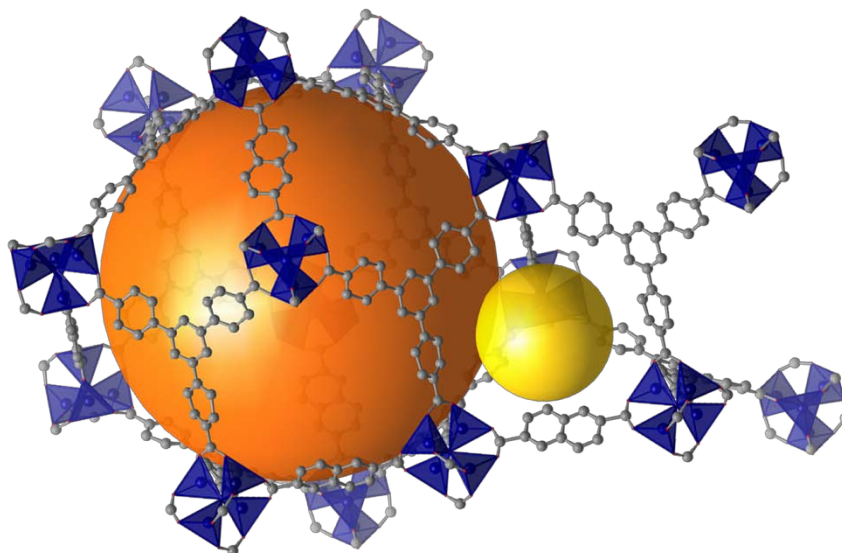


Abb. 9 Mesopore (orange) und kleine Pore (gelb) von DUT-6. Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Zinkatome (bzw. die Koordinationspolyeder) sind in Grau, Rot und Dunkelblau dargestellt.

Die anorganischen Einheiten werden, wie auch bei den beiden zuvor beschriebenen MOFs Zn_4O^{6+} -Cluster, durch zwei verschiedene Carboxylatlinker, Naphthalindicarboxylat (ndc) und Benzotribenzoat (btb), verknüpft. So entstehen aus zwölf Clustern, vier ndc- und acht btb-Linkern die Mesoporen von DUT-6 mit einem Durchmesser von ca. 25–30 Å und Poreneingängen von etwa 10 Å x 15 Å (Abb. 9 orangefarbene Kugel). Die kleinere Pore wird aus vier Zn_4O^{6+} -Clustern, zwei ndc- und vier btb-Linkern gebildet (Abb. 9 gelbe Kugel). Diese sind laut Literatur für Lösungsmittelmoleküle nicht zugänglich (für die genaue Berechnung der Poreneingänge siehe Kapitel 4.1 Seite 48).

2.4.4 Al(OH)(ndc) (DUT-4)

Anhand von Al(OH)(ndc) zeigt sich, dass durch die Wahl des Lösungsmittels bei der Synthese die Porosität des resultierenden Materials beeinflusst werden kann. Durch Verwendung von DMF als Reaktionsmedium konnte 2009 mit DUT-4 eine neue poröse Modifikation von Al(OH)(ndc) veröffentlicht werden.^[79] Das bis dahin bekannte nicht-poröse MIL-69^[103] wurde in Wasser synthetisiert und zeigt den gleichen strukturellen Aufbau. Beide Verbindungen sind bis ca. 430°C thermisch stabil.

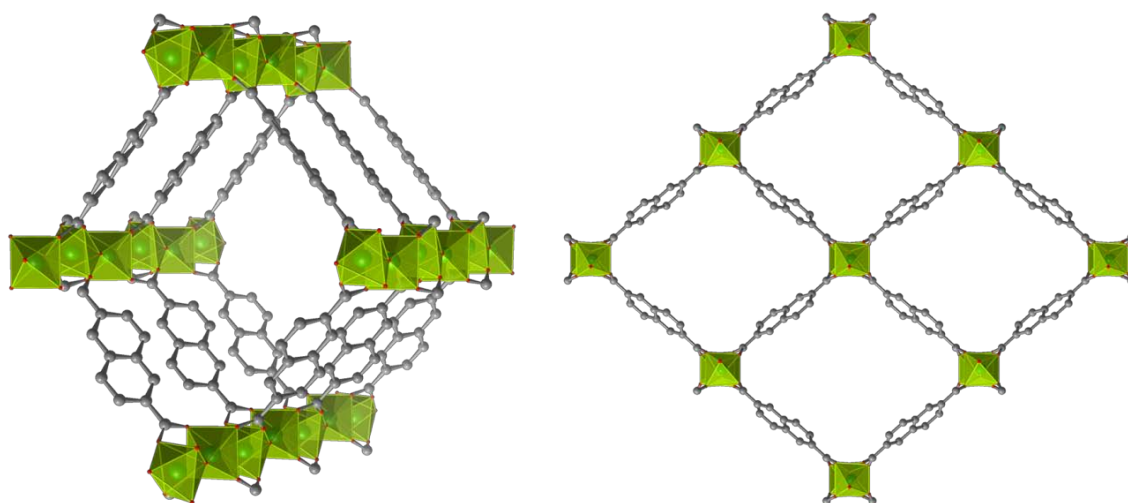


Abb. 10 Kanalstruktur von Al(OH)(ndc) mit Blick in einen Kanal (links) und Verknüpfungsmuster der Kanäle (rechts) in der kristallographischen *c*-Richtung. Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Aluminiumatome (bzw. die Koordinationspolyeder) sind in Grau, Rot und Hellgrün dargestellt.

Aluminium wird oktaedrisch durch Sauerstoff koordiniert. Die axialen Positionen des Oktaeders sind durch Hydroxygruppen besetzt, welche die einzelnen Polyeder miteinander verknüpfen. Die Al-OH-Stränge werden durch Naphthalindicarboxylat zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden und es entstehen Kanäle von 8,5Å x 8,5Å.^[79]

2.4.5 $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$

Bereits 2004 wurde von *Dybtsev et. al* eine Struktur publiziert, welche flexibel auf eingelagerte Moleküle reagiert.^[80] Anders als bei den bisher vorgestellten zinkhaltigen Materialien ist die SBU hier nicht aus dem sehr häufig vorkommenden Zn_4O^{6+} -Cluster aufgebaut. Es wird wie im Fall von HKUST-1 ein Schaufelrad-Motiv gebildet. Zur Verknüpfung werden zwei Linker mit unterschiedlichen Funktionalitäten verwendet. Vier Terephthalat-Moleküle und zwei Zinkatome bilden jeweils das Schaufelrad, wodurch ein zweidimensionales Netz entsteht. An den axialen Positionen des Schaufelrades befinden sich dabco-Moleküle (1,4-Diazabicyclo [2,2,2] octan), welche die Schichten miteinander verbinden.

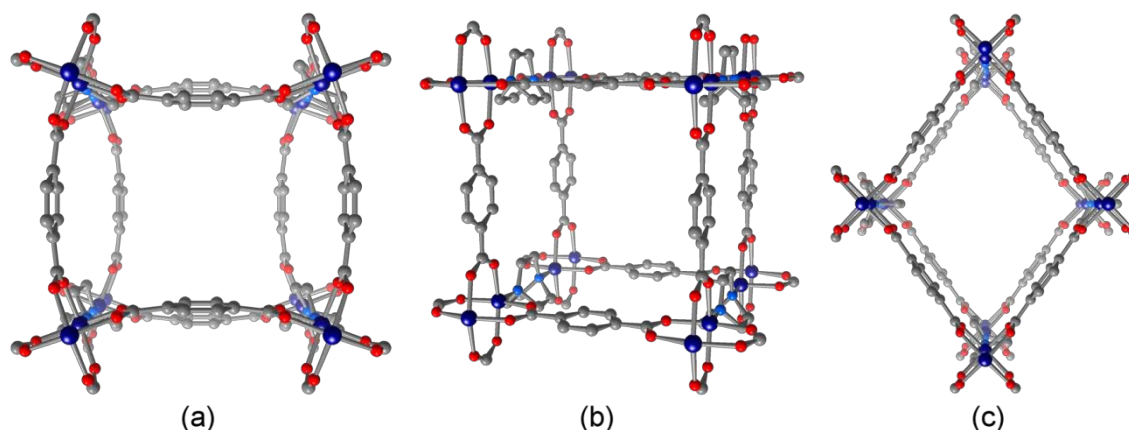


Abb. 11 Kanalstruktur mit Blick in die kristallographische *c*-Richtung von (a) $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco}) \cdot 4\text{DMF} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ nach der Synthese, (b) dem evakuierten $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ und (c) nach Beladung mit Benzol. Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Zinkatome sind in Grau, Rot, Hellblau und Dunkelblau dargestellt.

Abb. 11 zeigt die bereits erwähnte Flexibilität der Struktur. Sind die Kanäle nach der Synthese mit den Lösungsmittelmolekülen DMF und Wasser gefüllt, resultiert eine Struktur mit durchgebogenen bdc-Linkern wie in Abb. 11a dargestellt. Der Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse verdeutlicht, dass die Wölbung der Linker abwechselnd je Schicht nach innen oder außen ausgebildet ist.

Im Gegensatz dazu liegt nach Evakuieren der Verbindung der Linker in seiner linearen Form vor. Dadurch vergrößert sich der Abstand zwischen den Schaufelrädern und es kommt zur Aufweitung der Struktur. Es entstehen Kanäle in Richtung der kristallographischen *c*-Achse mit quadratischem Querschnitt und einer Kantenlänge von 7,5Å. Die Kanäle, welche in Richtung *a* bzw. *b* verlaufen, haben kleinere Eingänge von ca. 3,8Å x 4Å. Im Pulverdiffraktogramm wird die Strukturaufweitung durch die Verschiebung einiger Reflexe in Richtung kleinerer 2θ -Werte sichtbar. Eine weitere Strukturumwandlung zeigt die Verbindung nach Adsorption von Benzol. Dabei liegen auch hier die Dicarboxylatlinker in ihrer linearen Form vor, allerdings schrumpfen die Kanäle durch das Einbringen von Benzol und es wird ein rhombisches Netz ausgebildet (Abb. 11c). Die Strukturänderungen sind reversibel, bei Evakuierung erhält man das quadratische Netz (Abb. 11b) und nach Resolvatisierung mit DMF wieder die Struktur mit gebogenen Linkern (Abb. 11a).

2.4.6 $\text{Zn}(\text{MeIM})_2$ (ZIF-8)

Der größte Schwachpunkt zinkhaltiger MOFs ist ihre Unbeständigkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit. In einer Veröffentlichung von *Park* und seinen Mitarbeitern wurde 2006 eine Reihe neuer Materialien vorgestellt, die sich nicht nur als thermisch stabil (bis etwa 450°C) erwiesen, sondern zudem auch eine hohe chemische Stabilität zeigen.^[81]

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Verbindungen, sind diese zeolithähnlichen Systeme sauerstofffrei. Die Metallatome werden nicht über die häufig verwendeten Carboxylate, sondern durch die *N*-Funktionalität aus Imidazolaten (IM) verknüpft. Das Metallatom wird dabei tetraedrisch von Stickstoffatomen umgeben. Der Metall-IM-Metall-Winkel ist nahezu 145°, was etwa dem Si-O-Si-Winkel in vielen Zeolithen entspricht.

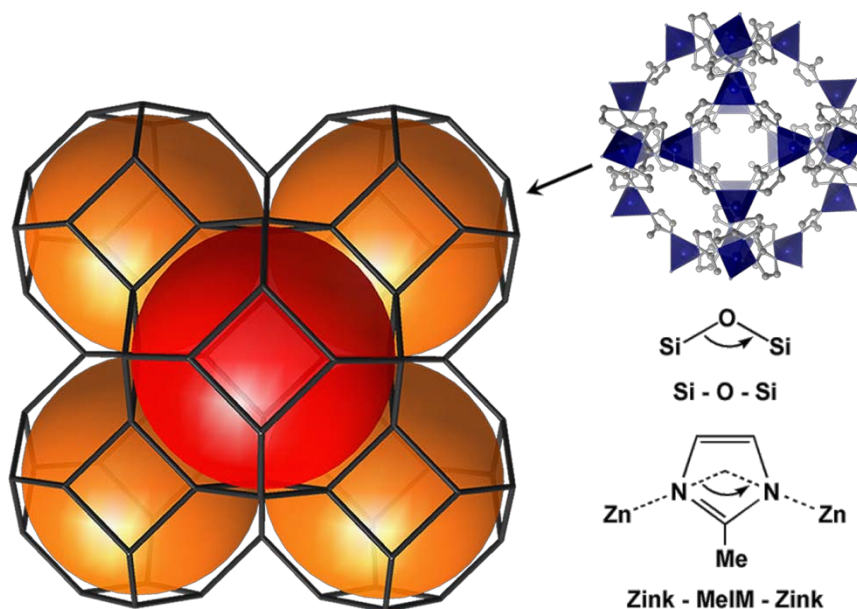


Abb. 12 Sodalithstruktur von ZIF-8 (links). Rechts oben: Porenaufbau in der *Ball-and-Stick*-Projektion, unten: Bindungswinkel in Zeolithen und ZIF-8. Kohlenstoff-, Stickstoff- und Zinkatome (bzw. die Koordinationspolyeder) sind in Grau, Hellblau und Dunkelblau dargestellt.

Bei ZIF-8 werden, durch Kombination von Zink als Metallzentrum und 2-Methylimidazol (MeIM) als Linker, kugelförmige Poren mit einem inneren Durchmesser von ca. 11,6Å aufgebaut. Die hexagonalen Poreneingänge sind dabei gerade groß genug für Stickstoffmoleküle (etwa 3,6Å). Die einzelnen Poren sind über die quadratischen Flächen miteinander verknüpft und bilden eine Sodalithstruktur (Abb. 12). Aufgrund der viel größeren Abstände zwischen den Metallatomen sind die Poren der ZIFs in etwa doppelt so groß wie die der entsprechenden Zeolithe.^[81, 104]

2.5 Adsorption an porösen Oberflächen

2.5.1 Begriffserklärung

Die Anlagerung von Molekülen aus der Gas- oder Flüssigphase an einer festen Oberfläche wird als Adsorption bezeichnet. Dabei unterscheidet man zwischen dem Anbinden an der Oberfläche durch z. B. *van-der-Waals*-Wechselwirkungen mit Adsorptionseenthalpien kleiner 40 kJ mol^{-1} (*Physisorption*) oder durch eine stabilere (beispielsweise kovalente) Bindung (*Chemisorption*). Im Gegensatz zur Mehrschichtausbildung bei der *Physisorption*, ist bei der *Chemisorption* lediglich die Bildung einer Monolage möglich. Die *Adsorption* ist beim Aufbringen der nötigen Adsorptionseenthalpie reversibel und wird dann als *Desorption* bezeichnet.

Das Substrat, an dem die *Adsorption* stattfinden soll, ist das *Adsorbens*. Die zu adsorbierende Komponente nennt man in ihrer „freien Form“ *Adsorptiv* und gebunden an das *Adsorbens* *Adsorbat*.

In den folgenden Kapiteln werden die Grundlagen der Adsorption in der Gasphase als Charakterisierungsmethode für poröse Materialien (Kapitel 2.5.2) und der Flüssigphase (Kapitel 2.5.3) näher erläutert.

2.5.2 Stickstoffphysisorption zur Charakterisierung poröser Materialien

Die Physisorption von Gasen ist die am häufigsten verwendete Methode zur Charakterisierung poröser Materialien. Je nach Oberflächenbeschaffenheit und Porengröße kann es von Vorteil sein, Gase verschiedener Molekülgröße zu verwenden. Zur Bestimmung der Porosität, der in dieser Arbeit verwendeten Materialien, kam Stickstoff als Adsorptiv zum Einsatz. Die Physisorptionsisothermen wurden mit Hilfe der volumetrischen Messmethode aufgezeichnet.

Dazu wird die zu analysierende Probe in die Messzelle überführt und bei erhöhten Temperaturen im Vakuum vorbehandelt, um restliches Lösungsmittel oder Wasser aus der porösen Struktur zu entfernen. Nach dem Abkühlen der Probe auf -196°C wird eine bekannte Menge Stickstoff in die Messzelle dosiert und die Gleichgewichtseinstellung durch Messung des Druckes überprüft. Darstellen lässt sich die Isotherme durch das Auftragen des adsorbierten Gasvolumens unter Normalbedingungen (STP, engl.: *Standard Temperature and Pressure*, bei $T = 273,15 \text{ K}$ (0°C) und $p = 101,325 \text{ kPa}$) bezogen auf die Masse Adsorbens in $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ gegen den ermittelten Relativdruck p/p_0 . Der Verlauf der erhaltenen Isothermen lässt bereits eindeutige Rückschlüsse auf das untersuchte Material und dessen Porensystem zu.

Klassifizierung von Gasphysorptionsisothermen nach IUPAC

Nach einer Klassifizierung der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) werden sechs Isothermentypen unterschieden (Abb. 13).^[105, 106]

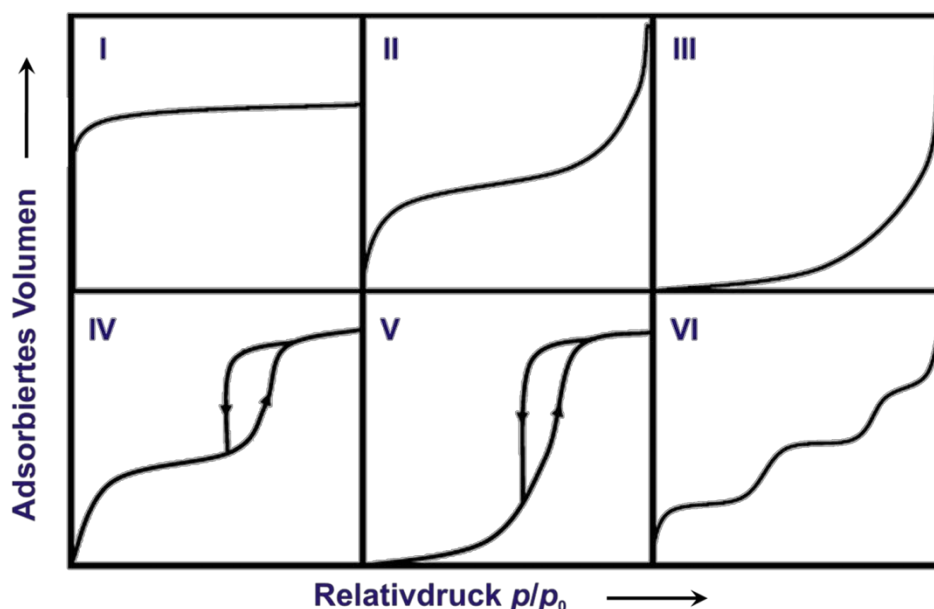


Abb. 13 Klassifizierung der Isothermentypen I bis VI nach IUPAC.

Typ I (Abb. 13 I) zeigt die für mikroporöse Materialien charakteristische, konkav zur Relativdruckachse verlaufende Isotherme. Nach einem starken Anstieg des adsorbierten Volumens im Niederdruckbereich wird bei kleinen Relativdrücken schnell ein Plateau erreicht und die adsorbierte Gasmenge $\frac{n_a}{m_s}$ nähert sich einem Grenzwert. Der steile

Anstieg ist auf das Füllen der Mikroporen zurückzuführen. Wird kein Gas mehr adsorbiert, beginnt das Plateau. Der p/p_0 -Bereich, in dem die Füllung der Mikroporen stattfindet, verringert sich mit kleiner werdenden Mikroporen, während sich die Adsorptionsenergie erhöht. Ein zeitig beginnendes Plateau weist zudem auf eine sehr enge Porengrößenverteilung hin. Je geringer die Steigung im Plateau, desto geringer ist auch die externe Oberfläche.

Die Typ II-Isotherme (Abb. 13 II) verläuft anfangs konkav, gefolgt von einem linearen Anstieg im mittleren Bereich bevor im höheren p/p_0 -Bereich die Krümmung konvex zur Relativdruckachse ist. Der vordere Bereich wird auch hier mit der Ausbildung der ersten Adsorptionsschicht gleichgesetzt. Eine scharfe Krümmung ist der Hinweis auf das Ende der Monolage und den Anfang der Multilagenadsorption. Die Vergrößerung der Schichtdicke wird auch durch den stetigen, nahezu linearen Anstieg bis in den hohen Relativdruckbereich deutlich. Diesen Isothermentyp erhält man bei der Messung von makro- oder unporösen und nanoskaligen Materialien.

Eine zur Abszissenachse konvex verlaufende Isotherme ohne sichtbare Auffüllung der Monolage kommt eher selten vor. Typ III-Isothermen (Abb. 13 III) deuten auf schwache

Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens hin, wie z.B. bei der Adsorption von Wasserdampf an hydrophoben Oberflächen.

Einen für mesoporöse Materialien typischen Verlauf zeigt die Isotherme vom *Typ IV* (Abb. 13 IV). Dem ersten Anstieg bei kleineren Relativdrücken (ähnlich *Typ II*) folgt im mittleren p/p_0 -Bereich ein zweiter starker Anstieg. Bei der Desorption zeigt sich die für diese Systeme charakteristische Hysterese, welche aufgrund der Kapillarkondensation in den Mesoporen entsteht.

Schwache Wechselwirkungen zwischen mesoporösen Adsorbentien und einem Adsorptiv werden durch die für Stickstoff eher selten beobachteten *Typ V*-Isotherme (Abb. 13 V) beschrieben.

Isothermen vom *Typ VI* (Abb. 13 VI, auch Stufenisothermen) zeigen die Schritt-für-Schritt-Adsorption an Materialien mit multimodalen Porengrößenverteilungen.

Klassifizierung von Hysteresekurven nach IUPAC

Ähnlich wie die Form der Isotherme lassen auch beobachtete Hysteresekurven, wie z. B. in der *Typ IV*-Isotherme, Rückschlüsse auf Porenstruktur bzw. -größe zu. Nach IUPAC werden vier verschiedene Hysteresetypen beschrieben.^[106]

Der *H1-Typ* wird oft bei porösen Materialien mit engen Porenradienverteilungen für relativ gleichmäßige und gleichförmige (zylindrische) Porenstrukturen beobachtet. Für Materialien mit komplexeren Porenstrukturen mit einer breiteren Porenradienverteilung, flaschenhalsartigen Poren bzw. Materialien, bei denen es zur Blockierung der Poren kommen kann, erwartet man den *H2-Typ*. Hystereseschleifen nach *H3-Typ* erreichen im höheren Relativdruckbereich kein Plateau und weisen häufig auf Partikelaggregationen oder das Vorhandensein von Schlitzporen hin. Bei Materialien mit Schlitzporenstruktur, die sowohl aus Mikroporen als auch Mesoporen aufgebaut sind, wird oftmals der *H4-Typ* beobachtet.

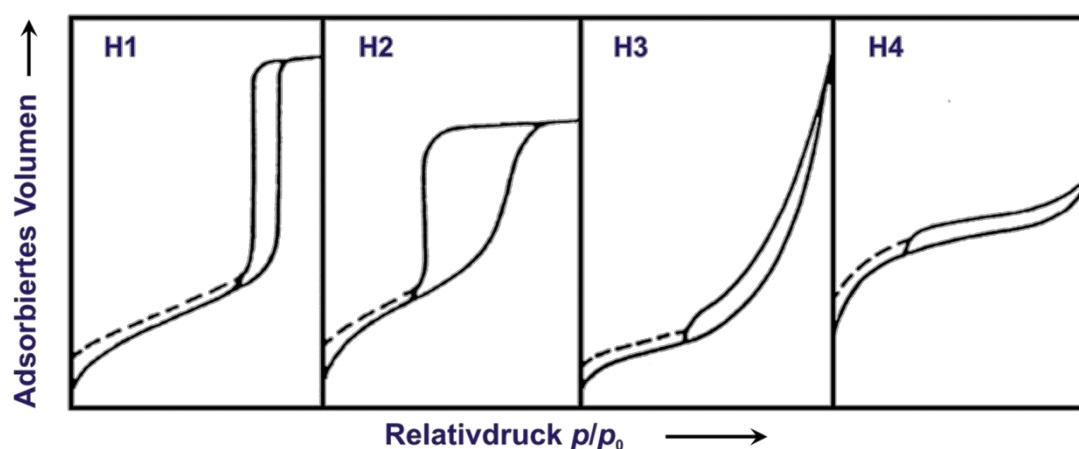


Abb. 14 Klassifizierung der Hysteresetypen *H1* bis *H4* nach IUPAC.

Die Hystereseschleifen vom Typ *H3* und *H4* schließen charakteristisch mit einem sogenannten *step-down* in der Desorptionskurve. Der Punkt, an dem sich Desorptions- und Adsorptionsast vereinen, sollte für Stickstoff als Adsorptiv bei einer Messtemperatur von -196°C bei einem Relativdruck von 0,42 liegen, da unterhalb dieses Druckes der Meniskus des Stickstoff-Fluids nicht mehr stabil ist. Läuft die Desorption nach diesem Punkt weiterhin über der Adsorption, deutet das auf eine ungenügend aktivierte Probe oder auch auf ein Material mit Quellverhalten hin.

Die Hystereseschleifen vom *H4*-Typ werden nicht nur für Materialien mit Mesoporen beobachtet, sondern treten ebenfalls manchmal bei mikroporösen Zeolithen auf. In solchen Fällen wird der *step-down* nicht mit dem Übergang des flüssigen N₂ aus einer spezifischen Porenart in den gasförmigen Zustand gleichgesetzt. Vielmehr kann man anhand der Porenradienverteilung erkennen, dass es sich um eine Art Artefakt handelt. Im Gegensatz zu der Verteilung beim Vorhandensein von Mesoporen, wo sowohl bei der Auswertung der Adsorption als auch der Desorption ein Peak im mesoporösen Bereich ($20\text{Å} < d_p < 500\text{Å}$) zu finden ist, ist dieser nur bei der Desorption sichtbar. Verursacht wird dies durch den spontanen Übergang des flüssigen Adsorbats in die gasförmige Phase aus z.B. interpartikulären Hohlräumen.^[107]

Bestimmung des Porenvolumens

Für die Bestimmung des Porenvolumens V_P gibt es je nach poröser Verbindung verschiedene Methoden. Eine der einfachsten, die *Gesamtporenvolumen-Methode* beruht auf der Annahme, dass bei einem bestimmten Relativdruck die vorhandenen Poren mit flüssigem Adsorptiv gefüllt sind. Hierbei wird V_P beim jeweiligen p/p_0 aus der adsorbierten Gasmenge abgeleitet. In Mikroporen kondensieren Gase bei geringen Relativdrücken ($p/p_0 < 0,1$), was sich auch im nahezu horizontalen Verlauf der *Typ I*-Isotherme (Abb. 13 I) widerspiegelt. Bei kleinen Mesoporen findet die Kondensation erst bei Relativdrücken größer 0,2 statt. Die Isotherme weist in diesem Fall (meist im Bereich $0,1 < p/p_0 < 0,4$) neben dem ersten Anstieg für die Mikroporenfüllung einen weiteren Anstieg auf, bevor sie auch hier mit dem horizontalen Bereich endet.

Das Gesamtporenvolumen V_P entspricht demnach dem Volumen des flüssigen Gases V_{liq} und lässt sich nach folgender Gleichung

$$V_P = V_{liq} = \left(\frac{pV_{ads}}{RT} \right)_{STP} \cdot \frac{M_{ads}}{\rho_{ads}} \quad (1)$$

mit der universellen Gaskonstante R , dem spezifischen Volumen des Adsorbats V_{ads} , der molaren Masse des Adsorptivs M_{ads} und der Dichte des Adsorptivs ρ_{ads} (bei Stickstoff $0,806 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) berechnen.

Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche von porösen Materialien gibt es verschiedene Ansätze. Die erste Theorie zur Adsorption von Molekülen an festen Oberflächen wurde 1918 von *Langmuir* beschrieben.^[108] Dabei wurde angenommen, dass es bei der Adsorption lediglich zur Ausbildung einer Monolage des Adsorbats an der Oberfläche kommt und es keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen gibt.

Die *Langmuir*-Gleichung (2) beschreibt die Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbat in Abhängigkeit vom Druck p .

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2)$$

Aus der linearen Form der Gleichung

$$\frac{p}{n_a} = \frac{1}{n_{\max} b} + \frac{p}{n_{\max}} \quad (3)$$

lässt sich die Adsorbatmenge in der Monolage berechnen (Adsorbatstoffmenge n_a , Gleichgewichtsdruck p und Stoffmenge des Adsorbates in der Monolage n_{\max}).

Da es bei der Physisorption in den meisten Fällen zur Ausbildung weiterer Adsorbatschichten (Multischicht) auf der Monolage kommt, wird das *Langmuir*-Modell lediglich zur Berechnung der Oberfläche von mikroporösen Materialien mit sehr kleinen Poren (keine Multischichtbildung möglich) oder eher zur Beschreibung der Chemisorption genutzt.

Eine Theorie zur Multischichtadsorption an Feststoffoberflächen wurde 1938 von *Brunauer, Emmett und Teller* beschrieben.^[109] Dabei geht man von der Ausbildung einer unbegrenzten Anzahl von Adsorptionsschichten an der Oberfläche aus, wobei die erste Schicht wesentlich stärker am Adsorbens adsorbiert als die folgenden. Die *BET*-Gleichung lautet in ihrer linearen Form wie folgt:

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_{\max} C} + \frac{C-1}{n_{\max} C} \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

mit der Adsorbatstoffmenge n_a , der Stoffmenge des Adsorbates in der Monolage n_{\max} , der Adsorptionskonstante C , p dem Gleichgewichts- und p_0 dem Sättigungsdampfdruck bei Siedetemperatur des flüssigen Adsorptivs.

Die Stoffmenge der ersten Adsorptionsschicht n_{\max} lässt sich nach der Auftragung von $\frac{p}{n_a(p_0 - p)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ (*BET-Plot*) aus dem Schnittpunkt $i = \frac{1}{n_{\max} C}$ mit der Ordinate und dem Anstieg $s = \frac{C - 1}{n_{\max} C}$ über Gleichung (5) berechnen.

$$n_{\max} = \frac{1}{s + i} \quad (5)$$

Für eine echte Multischichtadsorption, wie es z. B. in Mesoporen der Fall ist, zeigt sich ein linearer Anstieg im *BET-Plot* und ein positiver Schnittpunkt i mit der Ordinate für die gemessenen Punkte im p/p_0 -Bereich zwischen 0,05 und 0,35. Beim Auftreten von Kapillarkondensation in kleinen Mesoporen bzw. beim Vorhandensein von Mikroporen weicht der *BET-Plot* ebenfalls von der Linearität ab. Um die oben genannten Bedingungen (linearer Anstieg und positiver Schnittpunkt i) zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche von mikroporösen Materialien nach der *BET*-Theorie zu erfüllen, wurden in den letzten Jahren niedrigere Relativdruckbereiche von *Düren et al.* ($0,02 \leq p/p_0 \leq 0,1$)^[110] bzw. *Staudt et al.* ($p/p_0 \leq 0,04$)^[111] für die Auswertung vorgeschlagen.

Aufgrund dieser Abweichung wird zur Berechnung der spezifischen Oberflächen von MOFs statt der oben beschriebenen *Multi-Point-BET*-Methode oftmals die *Single-Point-BET*-Methode verwendet. Die Gerade wird durch den Nullpunkt geführt und die Gleichung (5) vereinfacht, da der Term $i = \frac{1}{n_{\max} C}$ entfällt.

Die spezifische Oberfläche lässt sich mit Hilfe der *Avogadro* Zahl N_a , dem Platzbedarf des Adsorbatmoleküls σ (im Fall von Stickstoff $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$) und der Stoffmenge der ersten Adsorptionsschicht n_{\max} (zuvor aus *Langmuir*- bzw. *BET*-Gleichung ermittelt) nach Gleichung (6)

$$S_g = n_{\max} N_a \sigma \quad (6)$$

berechnen.

Charakterisierung der verwendeten porösen Materialien

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien weisen gelegentlich neben Mikroporen auch kleine Mesoporen auf, wodurch die gemessene Isotherme von ihrem idealen *Typ I*-Verlauf abweicht. Wie schon zuvor beschrieben, kommt es neben dem starken Hauptanstieg in sehr kleinen Relativdruckbereichen (kleiner 0,05) meist zu weiteren Anstiegen im Bereich $0,1 < p/p_0 < 0,4$.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Porosität aller verwendeten Verbindungen wurde deshalb das Gesamtporenvolumen bei einem Relativdruck von 0,9 berechnet.

Auch für die Auswertung der spezifischen Oberfläche ergeben sich dadurch Schwierigkeiten. Eine Bestimmung nach der *Single-Point-BET*-Methode wird für mikroporöse Materialien oftmals bei einem Relativdruck von 0,3 durchgeführt. Die Isotherme von Materialien mit kleinen Mesoporen hat in diesem Bereich das Sättigungsplateau noch nicht erreicht, was den Wert der bestimmten Oberfläche in diesem Punkt verfälscht. Auch eine Auswertung nach der *Multi-Point-BET*-Methode ist nicht korrekt, da der *BET-Plot*, wie bereits beschrieben zwischen p/p_0 0,05 und 0,35 von der Linearität abweicht, was durch die zusätzlichen Anstiege in diesem Bereich verursacht wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Einordnung der verschiedenen Materialien im Hinblick auf ihre Porosität, statt der üblicherweise angeführten spezifischen Oberfläche S_g , das Stickstoffvolumen in der Sättigung (SVS) in $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ bei einem Relativdruck von 0,4 angegeben.

2.5.3 Klassische Flüssigphasenadsorption einer binären Mischung

Das Adsorptions-/Desorptionsverfahren wird sowohl in der Gas- als auch der Flüssigphase durch ein und denselben Prozess beschrieben, auf den allerdings die verschiedenen Aggregatzustände der fluiden Phase einen starken Einfluss haben. Bei der Adsorption aus der flüssigen Phase wirken die Anziehungs- und Abstoßungskräfte nicht ausschließlich zwischen dem Adsorbens und den Molekülen in der Bulkphase, sondern auch zusätzlich zwischen den Molekülen in der Bulkphase. Diese Wechselwirkungen sind bei der Gasphasenadsorption im Niederdruckbereich meist vernachlässigbar.

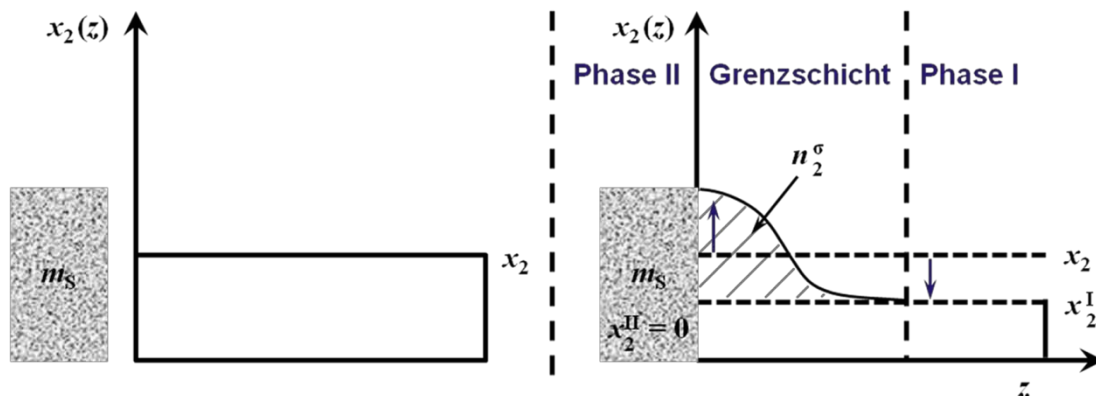


Abb. 15 Modell zur Messung einer bevorzugt adsorbierten Komponente 2 aus einem binären Gemisch an einer porösen Oberfläche (x = Molenbruch, n^σ = Exzess-Stoffmenge, m_s = Adsorbensmasse).

Der entscheidende Unterschied zeigt sich bei der Betrachtung der Phasengrenzflächen, an denen sich definitionsgemäß mindestens eine Größe sprunghaft ändert. Bei der Gasphasenadsorption (unter STP-Bedingungen) ist die Grenzfläche stark ausgeprägt, was durch die Überlagerung zweier Effekte (Adsorption und Kondensation) verursacht wird. Beide Prozesse laufen parallel in den Poren des Materials ab und können je nach Porenart zu einer Hysterese führen, deren Auftreten in Flüssigphasenadsorptionen nicht bekannt ist. Beim Übergang zwischen der flüssigen Bulkphase und der adsorbierten Phase dagegen ändern sich bestimmte Größen, wie z.B. die Konzentration kontinuierlich. Daraus ergibt sich in der experimentellen Umsetzung das Problem, dass die Konzentration im Adsorbat nicht direkt gemessen werden kann.^[112]

Um dennoch Aussagen über Adsorptionsfähigkeiten von Materialien machen zu können, bedient man sich der von *Gibbs* eingeführten Grenzfläche zwischen den untersuchten Phasen I und II (Abb. 15). Für das System flüssig/fest liegt diese direkt auf der Festkörperfläche.

Als Messprinzip zur Aufzeichnung von Flüssigphasenadsorptionsisothermen, dargestellt in Abb. 15, haben sich Konzentrationsmessungen einer binären Mischung durchgesetzt. Dabei werden der Zustand vor der Adsorption (links) mit dem Zustand im Adsorptionsgleichgewicht (rechts) miteinander verglichen. Auf der linken Seite der Abbildung ist die flüssige Phase (mit bekannter Stoffmenge n^0 und den Molenbrüchen x_1 , x_2) von der festen (Feststoff im aktivierten Zustand mit bekannter Masse m_s) getrennt dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt den Feststoff mit der binären Mischung im Adsorptionsgleichgewicht und das mögliche Molenbruchprofil der Komponente 2, welche bevorzugt angelagert wird. Während der Molenbruch an der Feststoffoberfläche stark zunimmt, sinkt der durch Konzentrationsmessung bestimmbare Molenbruch x_2^I in dem flüssigen binären Gemisch. Wird die Differenz aus dem bekannten x_2 und dem gemessenen x_2^I gebildet, lässt sich daraus die Exzess-Stoffmenge n_2^σ berechnen. Bezogen auf die Adsorbensmasse m_s ergibt sich dann für die bevorzugt adsorbierte Komponente 2 die reduzierte Exzessadsorption Γ_2 nach

$$\Gamma_2 = \frac{n_2^\sigma}{m_s} = \frac{n_2 - n_2^I}{m_s} = \frac{n}{m_s} (x_2 - x_2^I), \quad (7)$$

die als Funktion des Molenbruchs x_2^I der bevorzugt adsorbierten Komponente 2 aufgetragen, die Exzess-Isotherme darstellt.^[113, 114]

Wie auch bei der Adsorption aus der Gasphase lassen sich die Isothermen der Exzessadsorption von binären flüssigen Mischungen in fünf verschiedene Typen klassifizieren, die in Abb. 16 dargestellt sind.^[115]

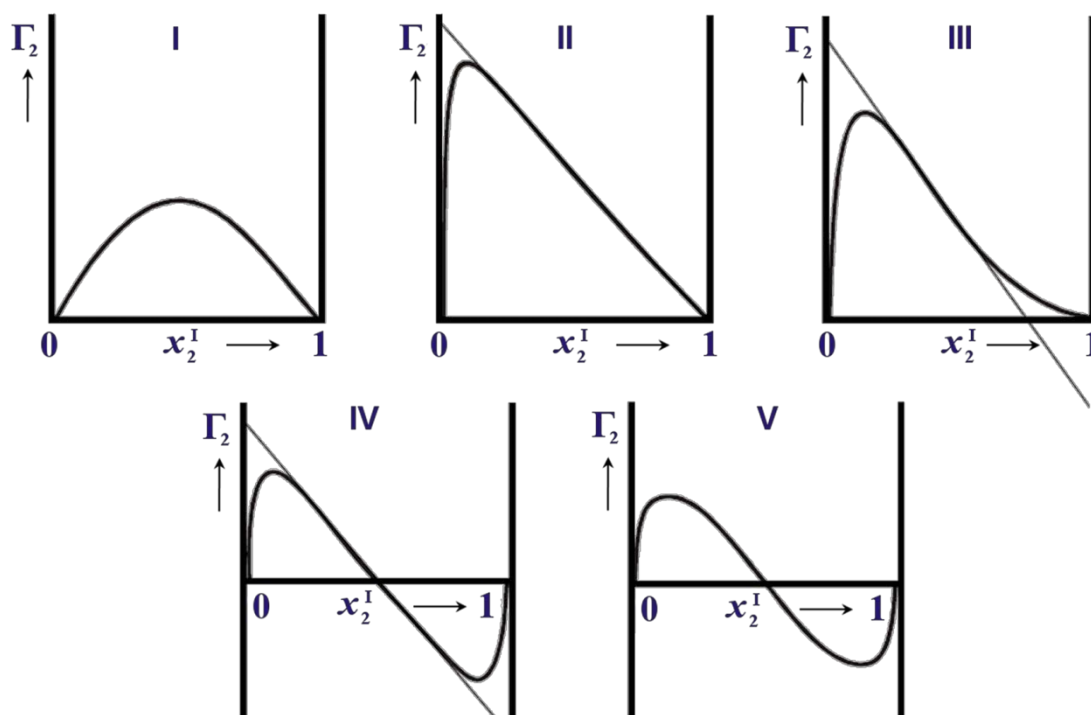


Abb. 16 Klassifizierung der Exzessadsorptionsisothermen aus der Flüssigphasenadsorption nach Schay und Nagy.^[115]

Man unterscheidet die Exzess-Isothermen zum einen in die umgekehrt U-förmigen Isothermen (Abb. 16 Typ I bis III), bei denen die Komponente 2 über den kompletten Molenbruchbereich bevorzugt adsorbiert wird. Bei den Typ IV- und V-Isothermen wird dagegen ab einem bestimmten Molenbruch Komponente 1 begünstigt, im Verlauf der Isotherme zu einem Vorzeichenwechsel führt. Der Punkt an dem die Isotherme die Abszisse schneidet und $\Gamma_2 = 0$ ist, wird als Adsorptionsazeotrop bezeichnet, an dem keine der beiden Komponenten bevorzugt adsorbiert wird.

Bei den Flüssigphasenuntersuchungen in dieser Arbeit wurden ebenfalls binäre Gemische verwendet, wobei Komponente 1 als Lösungsmittel agieren sollte. Unter der Annahme, dass Komponente 2 (das jeweils eingesetzte Substrat) bevorzugt an der porösen Oberfläche des Materials adsorbiert, wurden Lösungen mit sehr geringen Konzentrationen des Substrates (bis etwa $0,5 \text{ mol l}^{-1}$) hergestellt und anschließend untersucht. Diese ausgewählten Konzentrationen der hergestellten Lösungen liegen im Bereich des Anstiegs der in Abb. 16 dargestellten Exzessadsorptionsisothermen.

2.6 Heterogene Katalyse

Im Allgemeinen unterteilt man das Gebiet der Katalyse in drei Teile: die homogene (Vorliegen von Katalysator und Edukt in gleicher Phase), die heterogene (Vorliegen von Katalysator und Edukt in verschiedenen Phasen) und die Biokatalyse (Einsatz von Enzymen als Katalysatoren).

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Betrachtung von heterogen katalysierten Hydrierungen an mit Palladium beladenen porösen Oberflächen.

Reaktionen von gasförmigen oder flüssigen Reaktanden, welche an katalytisch wirkenden meist porösen Oberflächen stattfinden, werden als heterogen katalysierte Reaktionen bezeichnet.

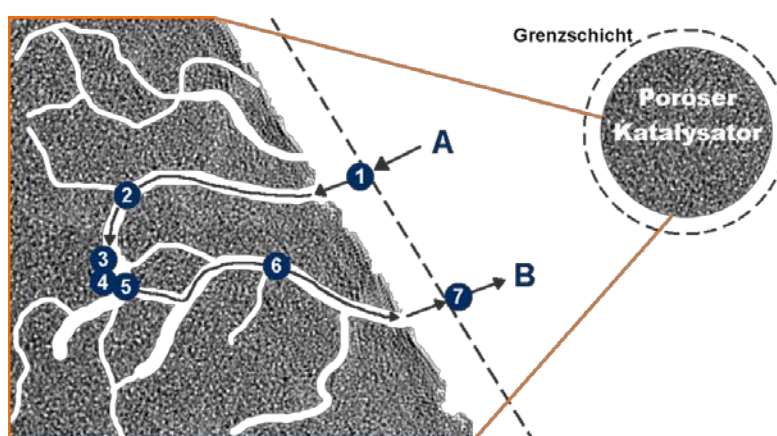


Abb. 17 Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion an einer porösen Oberfläche.

Formal lassen sich Reaktionen an Oberflächen in mehrere Teilschritte unterteilen, welche in Abb. 17 vereinfacht dargestellt sind:

- 1 Filmdiffusion der Edukte A durch die Grenzschicht
- 2 Diffusion durch das Porensystem des Katalysators
- 3 Physi- und/oder Chemisorption von Edukten und Lösungsmittel
- 4 Reaktion an der Oberfläche
- 5 Desorption der Produkte B
- 6 Diffusion aus dem Porensystem des Katalysators
- 7 Filmdiffusion der Produkte B durch die Grenzschicht

Für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sind nicht nur die Schritte 3 bis 5, welche unter dem Begriff Mikrokinetik zusammengefasst werden, von großer Bedeutung, sondern vor allem die Diffusionsprozesse. Ist die Aktivität des Katalysators oder die Reaktionstemperatur sehr hoch, läuft die Reaktion schneller ab. Dabei reagieren die Edukte allerdings oftmals bereits an katalytisch aktiven Zentren im Außenbereich des Katalysators zum Produkt. In diesem Fall spricht man von einer Geschwindigkeitskontrolle durch Porendiffusion. Wird die Geschwindigkeit durch Filmdiffusion bestimmt, werden die Edukte bereits beim Erreichen des Katalysators umgesetzt.^[11, 116]

2.6.1 Hydrierungen im Dreiphasensystem

Bei Flüssigphasenhydrierungen handelt es sich um ein dreiphasiges System, welches aus dem gasförmigen Reaktanden (Wasserstoff), dem meist flüssigen oder auch im Lösungsmittel gelösten Substrat und dem festen porösen Katalysator besteht. Abgesehen vom Lösen des Reaktanden wird durch das Lösungsmittel eine flüssige Schicht um die Katalysatorpartikel ausgebildet, die z.B. aufgrund der höheren Wärmekapazitäten von Flüssigkeiten für eine bessere Temperaturverteilung im System sorgen kann. Das Vorhandensein der flüssigen Phase hat allerdings auch Nachteile. Sie stellt eine zusätzliche Barriere zwischen dem gasförmigen Reaktanden und dem festen Katalysator dar. Das Substrat liegt zudem in den meisten Fällen in einer viel höheren Konzentration in der flüssigen Phase vor als der in ihr gelöste Wasserstoff. In Abb. 18 sind die verschiedenen Schritte abgebildet, die der Wasserstoff durchläuft, bis er am Katalysator umgesetzt werden kann. Im Wesentlichen ist das der Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase, der Transport aus der Flüssigkeit an die äußere Katalysatoroberfläche und letztlich die Diffusion in die Poren des Katalysators zu den katalytisch aktiven Zentren.

Wird die Gesamtgeschwindigkeit einer Reaktion durch den Stofftransport von Wasserstoff aus der gasförmigen in die flüssige Phase bestimmt, ist sie im Vergleich zur beobachteten Anfangsgeschwindigkeit sehr langsam. Eine experimentelle Möglichkeit zu überprüfen, ob eine heterogen katalysierte Reaktion einer Stofftransportlimitierung zwischen Gas- und Flüssigphase unterliegt, ist die Durchführung der Reaktion mit unterschiedlichen Katalysatormengen. Beim Auftragen der beobachteten Anfangsgeschwindigkeiten gegen die eingesetzte Katalysatormenge sollte sich in dem Bereich, in dem die Reaktion nicht vom Stofftransport (gas/flüssig) beeinflusst wird, eine lineare Abhängigkeit ergeben.^[12, 117]

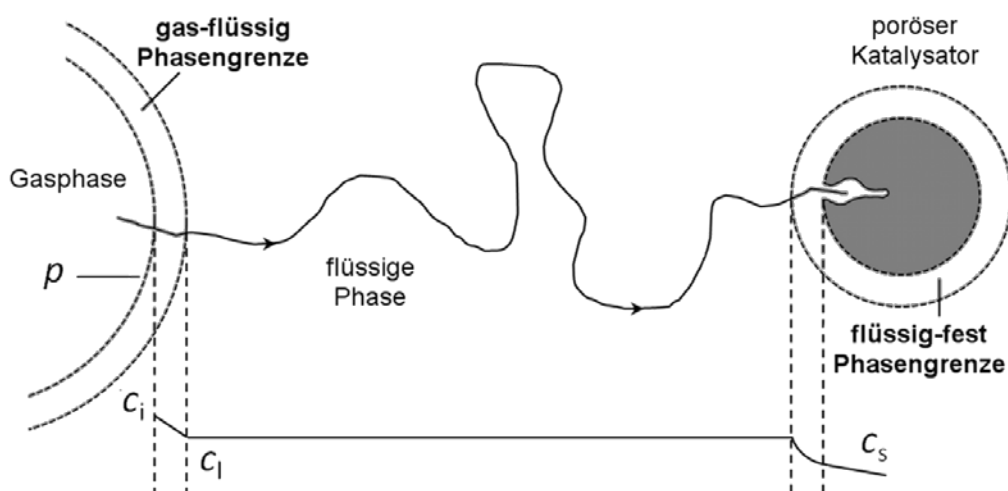


Abb. 18 Stofftransport von Wasserstoff im Gas/Flüssig/Fest-Katalysesystem und Konzentrationsprofil ($p = \text{H}_2$ -Druck, $c = \text{H}_2$ -Konzentration, c_i in der Phasengrenzschicht, c_l in der flüssigen Phase, c_s an der Katalysatoroberfläche).

Die Wasserstofflöslichkeit im jeweils eingesetzten Lösungsmittel, aber auch im Substrat selbst, ist neben der Ad- bzw. Desorptionsrate ein zusätzlicher wichtiger Faktor, der einen starken Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat.

2.6.2 Flüssigphasenhydrierung mit MOFs als Katalysatorträger

Der Einsatz von MOFs als Katalysatorträger für Palladium zeigte bereits in der Vergangenheit sehr gute Ergebnisse bei der Hydrierung von Styrol und Cycloocten ohne Verwendung eines Lösungsmittels. So wurde z.B. in der Dissertation von *Michal Sabo* der Einsatz von MOF-5 als Trägermaterial beschrieben. Das Einbringen von katalytisch aktivem Palladium in die Verbindung gelang *via Incipient-Wetness-Imprägnierung*, wobei Palladiumacetylacetonat als Precursorverbindung diente.^[74] Es konnte gezeigt werden, dass bei Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und einer Palladiumbeladung von 1 Gew.% das System Pd@MOF-5 eine höhere Aktivität in der Umsetzung von Styrol besitzt als die kommerziellen Vergleichskatalysatoren Pd@Aktivkohle und Pd@Norit A. Für die Hydrierung von 1-Octen wurde ein Filtrationstest durchgeführt, der den heterogenen Mechanismus der Reaktion bestätigte. Mit leichtem Rückgang der Aktivität konnte Pd@MOF-5 in der Katalyse von Styrol wiederverwendet werden. Die Hydrierung von *cis*-Cycloocten an Pd@MOF-5 war ebenfalls Bestandteil der Arbeit. Es zeigte sich ein anderes Reaktionsprofil als bei den beiden zuvor beschriebenen Umsetzungen. Selbst nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden konnten lediglich etwa 20 Gew.% Cyclooctan detektiert werden, während in der Hydrierung von Styrol bereits nach neun Stunden ein quantitativer Umsatz erreicht werden konnte. Die Beobachtung lässt sich zum einen mit der höheren Stabilität der zyklischen im Vergleich zu den sonst in der Arbeit untersuchten terminalen Doppelbindungen erklären. Eine andere mögliche Erklärung, die ebenfalls diskutiert wurde, ist die niedrigere Beweglichkeit des Moleküls durch das Porensystem.^[75]

Auch in den Arbeiten von *Stephan Hermes*, erwies sich Pd@MOF-5 in der Hydrierung von *cis*-Cycloocten als moderat aktiver Katalysator.^[118] MOF-5 wurde über die Gasphase mit einem metallorganischen Palladiumprecursor beladen. Diese Vorläuferverbindung wurde anschließend unter reduktiven Bedingungen zu Palladium umgesetzt. Dabei konnte ein Palladiumgehalt von 35,5 Gew.% erreicht werden. Die Aktivität von Pd@MOF-5 wurde in dieser Arbeit mit den Literaturwerten von drei weiteren Pd-Katalysatoren (mit 0,63, 0,89 und 1,65 Gew.% Pd) verglichen, bei denen es sich um SiO₂ als Trägermaterial handelte. Der Umsatz an *cis*-Cycloocten mit Pd@MOF-5 lag trotz des hohen Pd-Anteils lediglich in dem Bereich, der bei Verwendung von Pd@SiO₂ mit 0,63 Gew.% Pd erreicht wird. Dennoch zeigte Pd@MOF-5 eine gleichbleibende Aktivität während des Tests, während die Aktivität der Pd@SiO₂-Katalysatoren stetig abnahm, was mit Sintereffekten des Palladiums in diesen Proben begründet wurde.^[70]

Wie bereits erwähnt, werden bei katalytischen Hydrierungen im industriellen Bereich, z.B. zur Herstellung von Feinchemikalien, wie auch im Labormaßstab in den meisten Fällen poröse Aktivkohlen, aber auch Oxide, wie γ -Al₂O₃, SiO₂ oder TiO₂ als Trägermaterialien eingesetzt. Als katalytisch aktives Metall wird oftmals auf Palladium zurückgegriffen, welches zur Erhöhung der Selektivität zusätzlich mit Edelmetallen dotiert wird.^[119]

Gegenüber den kommerziellen und bei industriellen Hydrierungen häufig verwendeten palladiumgeträgerten Aktivkohlen wird der Einsatz von MOF-5 als Katalysatorträger durch dessen hydrothermale Instabilität und die somit permanent erforderliche Handhabung des Systems unter Inertgas stark eingeschränkt.

2.6.3 Gasphasenhydrierung eines Acetylen/Ethylen-Gemisches

Ethylen ist für die Synthese von organischen Grundchemikalien, vorrangig aber für die Weiterverarbeitung zu Polyethylen industriell von großer Bedeutung. Technisch werden Olefine in sogenannten Crack-Verfahren hergestellt. Ausgehend von Erdöldestillaten werden die enthaltenen Rohstoffe meist durch Steamcracken bei Temperaturen um 900°C gespalten, abgekühlt und gereinigt. Nach destillativer Entfernung von flüssigen Spaltprodukten und der Verdichtung der Spaltgase enthält Ethylen noch bis zu 1 Mol.% Acetylen. Der Gehalt an Acetylen muss jedoch für die weitere Verarbeitung von Ethylen, z.B. zu Polyethylen, kleiner 1 ppm sein. In großtechnischen Prozessen wird dies meist durch die selektive Hydrierung von Acetylen neben Ethylen realisiert.

Die dabei verwendeten Katalysatoren sollten dabei zum einen eine genügend hohe Aktivität aufweisen, um die sehr geringen Anteile an Verunreinigungen von etwa 1 Mol.% Acetylen zu hydrieren, ohne dabei gleichzeitig das im Überschuss vorhandene und für die Weiterverarbeitung benötigte Ethylen ebenfalls umzusetzen. Andererseits sollten mögliche Nebenreaktionen, wie die Oligomerisierung von Acetylen nicht katalysiert werden. *Bond et al.* zeigten bereits 1958 die Eignung von Palladium in der Hydrierung von Acetylen aufgrund der sehr hohen Aktivität sowie Selektivität.^[120] In großtechnischen Prozessen kommen seit den 1970er Jahren Palladium-Trägerkatalysatoren zum Einsatz, wobei es sich bei dem Trägermaterial meist um Aluminiumoxid handelt, worauf das hydrieraktive Metall abgeschieden ist.

3 Methoden und Experimentelles

3.1 Synthesevorschriften und Charakterisierung der verwendeten Materialien

Im Folgenden werden die Syntheserouten der verwendeten Materialien beschrieben. Die Reinheit und Porosität der synthetisierten Verbindungen wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bzw. Stickstoffphysisorption bestätigt.

Informationen zur Reinheit und Herkunft der in den Synthesen verwendeten Chemikalien sowie Angaben zu den eingesetzten Geräten sind im Anhang (Tab. 3 bis Tab. 5, ab Seite 102) zu finden.

3.1.1 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1)

Es werden 875 mg (3,6 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 12 ml Wasser und 420 mg (2,0 mmol) Trimesinsäure (H_3btc) in 12 ml Ethanol (99%) gelöst. Die beiden Lösungen gibt man in einen 50-ml-Tefloneinsatz. Der Autoklav wird im Trockenschrank bei 120°C für zwölf Stunden erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt, die Kristalle mit Ethanol gewaschen und bei 100°C im Trockenschrank getrocknet.^[56]

Die lösungsmittelfreie Verbindung erhält man nach Aktivierung bei 180°C im Vakuum mit einer Ausbeute von 49% (bezogen auf die eingesetzte Menge an Trimesinsäure).

3.1.2 $\text{Ni}_5\text{O}_2(\text{btb})_2$ (DUT-9)

180 mg (0,4 mmol) H_3btb und 366 mg (1,3 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) werden in 10,5 ml DEF gelöst. Die Lösung erhitzt man in einem Pyrex-Röhrchen für 20 Stunden auf 120°C. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel gegen Ethanol ausgetauscht. Die Verbindung erhält man mit einer Ausbeute von 54% (bezogen auf die eingesetzte Menge an Linker).^[21]

Zur Entfernung des Lösungsmittels wurde die Probe (im Folgenden als DUT-9a bezeichnet) zum einen mit überkritischem Kohlenstoffdioxid getrocknet und anschließend ohne weitere thermische Aktivierung eingesetzt. Zum anderen wurden in den Experimenten Proben verwendet, welche nach der überkritischen Trocknung mit CO_2 bei 120°C im Vakuum aktiviert wurden. Diese Probe wird im Weiteren DUT-9b genannt.

3.1.3 $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{1,4-bdc})_3$ (MIL-101)

In einem Becherglas werden 6,00 g (15,0 mmol) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 75 ml Wasser gelöst und anschließend in einen 250-ml-Tefloneinsatz überführt. Dann erfolgt die Zugabe von 3,75 g (22,5 mmol) Terephthalsäure und 0,75 ml Flusssäure (38-40% in Wasser). Der Autoklav wird im Trockenschrank bei 220°C für neun Stunden erhitzt.

Die in Nadeln auskristallisierte Terephthalsäure wird mit Hilfe einer G1-Glasfritte von dem Reaktionsgemisch abgetrennt und es wird mit Wasser gespült. Das als feines Pulver anfallende Produkt wird über eine G5-Glasfritte abgetrennt, mit Wasser gewaschen und bei 150°C im Trockenschrank getrocknet.^[19] Dabei erhält man 2,68 g des Materials.

Zur Erhöhung der Porosität ist es nötig, die Terephthalsäure aus den Poren zu entfernen. Nach einer 2008 veröffentlichten Vorschrift gibt man dafür den getrockneten Feststoff mit ca. 60 ml Ethanol (96%) in eine Schottflasche. Die Suspension wird für 20 Stunden bei 100°C im Trockenschrank erhitzt. Nach Abkühlen dekantiert man die überstehende Lösung ab und trocknet den Feststoff bei 80°C. Im letzten Reinigungsschritt wird der Feststoff mit einer Ammoniumfluorid-Lösung ($c = 30 \text{ mmol l}^{-1}$, ca. 200 ml pro Gramm MIL-101) in eine HDPE-Flasche gegeben und für zehn Stunden auf 60°C erhitzt. Die Mischung wird heiß filtriert (G5-Glasfritte), mit heißem Wasser gewaschen bis das Filtrat farblos ist, und das Produkt bei 150°C getrocknet.^[121] Danach erhält man 2,21 g (22% bezogen auf die eingesetzte Menge an Terephthalsäure) der lösungsmittelfreien Verbindung $\text{Cr}_3\text{FO}(\text{bdc})_3$.

Die Verbindung wird bei 150°C im Trockenschrank aktiviert, um anhaftendes Wasser zu entfernen.

3.1.4 $\text{Fe}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{1,3,5-btc})_2$ (MIL-100(Fe))

Für die Synthese von MIL-100(Fe) gibt man 1,66 g (30 mmol) Eisenpulver, 4,13 g (20 mmol) H_3btc , 1,2 ml Flusssäure (38-40% in Wasser), 2,3 ml Salpetersäure (65%ig) und 150 ml entionisiertes Wasser in einen 250-ml-Tefloneinsatz. Der Autoklav wird im Trockenschrank bei 150°C für zwölf Stunden erhitzt. Nach sechs Tagen wird der Autoklav innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Feststoff wird von der Lösung abgetrennt, in Wasser gegeben und nochmals für drei Stunden auf 80°C erhitzt.^[76] Nach erneutem Filtrieren und Trocknen an Luft bei Raumtemperatur erhält man das orangefarbene Produkt in 52%iger Ausbeute (basierend auf der eingesetzten Menge an Trimesinsäure).

Das Lösungsmittel lässt sich durch Aktivierung bei 120°C im Vakuum entfernen.

3.1.5 $\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-bdc})_3$ (MOF-5)

In einem Becherglas löst man 8,3 g (32 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 1,76 g (11 mmol) Terephthalsäure in 100 ml DEF. Die Lösung gibt man in einen 250-ml-Tefloneinsatz, welcher dann in einem Stahlautoklaven mit einer Aufheizrate von 1,5°C pro Minute auf 100°C erhitzt wird. Die Temperatur wird für 20 Stunden gehalten. Danach wird das Reaktionsgemisch mit einer Rate von 0,5°C min⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und die klaren farblosen Kristalle werden mehrmals mit DMF gewaschen. Im Anschluss wird innerhalb von drei Tagen dreimal das hochsiedende DMF bzw. DEF gegen Chloroform ausgetauscht und im Vakuum getrocknet.^[18] Man erhält 2,09 g (26% basierend auf der eingesetzten Menge an Terephthalsäure) der lösungsmittelfreien Verbindung.

Die Aktivierung von MOF-5 findet bei 130°C im Vakuum statt.

Die Aufarbeitung und spätere Lagerung des Produktes sollte, aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung gegen Luftfeuchtigkeit, unter Schutzgasatmosphäre stattfinden.

3.1.6 $\text{Zn}_4\text{O}(1,3,5\text{-btb})_2$

107 mg (0,24 mmol) H_3btb und 283 mg (1,08 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in 10 ml DMF gegeben. Die entstandene Suspension wird fünf Minuten mit Ultraschall behandelt. Zu der Lösung gibt man 0,5 ml Essigsäure und erhitzt dann das Reaktionsgemisch in einem Pyrex-Röhrchen für 20 Stunden auf 100°C.^[78] Die Kristalle werden im Argonstrom filtriert, zweimal mit DMF gewaschen und das Lösungsmittel gegen Ethanol ausgetauscht. Nach dem überkritischen Trocknen mit CO_2 wird die Verbindung zusätzlich bei 120°C im Vakuum aktiviert. Die lösungsmittelfreie Verbindung erhält man mit einer Ausbeute von 41% (bezogen auf die eingesetzte Menge an H_3btb).

3.1.7 $\text{Zn}_4\text{O}(2,6\text{-ndc})(1,3,5\text{-btb})_{4/3}$ (DUT-6)

142 mg (0,54 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 17 mg (0,08 mmol) 2,6- H_2ndc und 54 mg (0,12 mmol) H_3btb werden in 10 ml DEF gelöst. Das Gemisch wird fünf Minuten mit Ultraschall behandelt und 24 Stunden bei 100°C in einem Pyrex-Röhrchen erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mutterlauge dekantiert und die Kristalle werden mit DEF gewaschen. Die erhaltenen Kristalle behandelt man zwei Tage mit CH_2Cl_2 , wobei das Lösungsmittel dreimal gegen frisches ersetzt wird.^[20]

Nach Aktivierung bei 30°C im Vakuum erhält man das lösungsmittelfreie DUT-6 mit einer Ausbeute von 49% (bezogen auf die eingesetzte Menge an Naphthalindicarbonsäure).

3.1.8 $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$

Es werden 2,62 g (8,8 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,41 g (8,5 mmol) Terephthalsäure und 476 mg (4,2 mmol) dabco in 100 ml Dimethylformamid gelöst. Die entstandene

Suspension gibt man in einen 250-ml-Tefloneinsatz. Der Autoklav wird im Trockenschrank bei 120°C für 48 Stunden erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt, die Kristalle mit DMF gewaschen und an Luft getrocknet.^[80] Man erhält 3,02 g (81% basierend auf der eingesetzten Menge an dabco) der lösungsmittelhaltigen Verbindung $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco}) \cdot (\text{DMF})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1/2}$.

Die Aktivierung der Verbindung erfolgt bei 120°C im Vakuum.

3.1.9 Al(OH)(2,6-ndc) (DUT-4)

260 mg (1,2 mmol) 2,6- H_2ndc werden in 30 ml DMF gelöst und mit 520 mg (1,4 mmol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einen 250-ml-Tefloneinsatz gegeben. Der Autoklav wird für 24 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt zentrifugiert, der Feststoff dreimal mit DMF gespült und anschließend an Luft getrocknet.^[79] Man erhält 430 mg (91% basierend auf der eingesetzte Menge an H_2ndc) der lösungsmittelhaltigen Verbindung $\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc}) \cdot (\text{DMF})_{3/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3/2}$.

Zum Entfernen des Lösungsmittels wird DUT-4 bei 180°C im Vakuum erhitzt.

3.1.10 Zn(MeIM)₂ (ZIF-8)

Es werden 1,26 g (4,8 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 0,36 g (4,4 mmol) 2-Methylimidazol in je 50 ml DMF gelöst. Nach Überführen der Lösungen in einen 250-ml-Tefloneinsatz wird dieser im Autoklaven mit einer Aufheizrate von 5°C pro Minute auf 140°C erhitzt. Die Temperatur wird für 24 Stunden gehalten und anschließend wird das Reaktionsgemisch mit einer Rate von 0,4°C pro Minute auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den entstandenen Feststoff mit Chloroform auf. Die Kristalle in der oberen Phase werden abgetrennt, mit DMF gewaschen und an der Luft getrocknet.^[81] Danach erhält man 340 mg (22% bezogen auf die eingesetzte Menge an Methylimidazol) der lösungsmittelhaltigen Verbindung $\text{Zn}(\text{MeIM})_2 \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$.

Zur Aktivierung wird das Produkt für 72 Stunden in MeOH gegeben und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum auf 170°C erhitzt.^[81] Man erhält das lösungsmittelfreie ZIF-8 mit einer Ausbeute von 17%.

Aufgrund der geringen Ausbeute bei der Synthese von ZIF-8 wurde für die Adsorptionsversuche das kommerziell erhältliche Basolite™ Z1200 verwendet. Um eventuell adsorbiertes Wasser aus dem Netzwerk zu entfernen, wurde ZIF-8 bei 120°C im Vakuum aktiviert.

3.2 Allgemeine Vorschriften

3.2.1 *Incipient Wetness Methode*

In eine Stickstoffvorlage werden unter Argonatmosphäre (Glovebox) 500 mg des aktivierten MOF eingewogen. Im Argongegenstrom und unter permanentem Rühren mit einem Spatel wird für einen Palladiumgehalt von 1 Gew.%, eine Lösung aus 14,5 mg (0,05 mmol) $\text{Pd}(\text{acac})_2$ in Chloroform tropfenweise zugegeben. Dabei wird lediglich die Menge an Lösungsmittel verwendet, die dem zugänglichen Porenvolumen der Gerüstverbindung entspricht. Die imprägnierte Probe wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre in einer Glovebox gelagert.

Das mikroporöse Norit A wurde ebenfalls nach dieser Vorschrift imprägniert, anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet und eine Stunde bei 200°C im Wasserstoffstrom reduziert.

Die Reduktion von $\text{Pd}(\text{acac})_2@MOF$ zum katalytisch aktiven $\text{Pd}@MOF$ erfolgte in den meisten Fällen direkt vor dem Einsatz in der Hydrierung und ist im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

3.2.2 Katalytische Hydrierung in der flüssigen Phase

Die Apparatur besteht aus: einem 50-ml Dreihalskolben (DHK), einem Rührfisch, einem Septum (NS 29), einer 3-Wege-Hahnolive, einer Miniglasfritte (G3, $d = 10$ mm), einer Fußballblase und einem 50-ml Tropftrichter (bei Verwendung eines Lösungsmittels).

Es werden 50 mg $\text{Pd}(\text{acac})_2@MOF$ in den DHK gegeben, anschließend evakuiert man die komplette Apparatur, einschließlich Ballon, für ca. 30 Minuten. Nachdem das System auf Dichtheit geprüft wurde, kann es mit Wasserstoff gefüllt werden. Der Ballon wird gefüllt und für den Reduktionsschritt geschlossen. Die Precursorverbindung $\text{Pd}(\text{acac})_2@MOF$ wird eine Stunde je nach thermischer Stabilität der eingesetzten Verbindung bei 150-200°C im Wasserstoffstrom zu $\text{Pd}@MOF$ reduziert. Die Apparatur wird über Nacht auf 35°C temperiert. Die katalytische Reaktion wird mit der Zugabe des Eduktes (5 g) gestartet. Bei zusätzlicher Verwendung eines Lösungsmittels wurden 50 ml des jeweiligen Lösungsmittels über einen Tropftrichter zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird während der gesamten Reaktionszeit kontinuierlich gerührt.

Um die Heterogenität der katalytischen Reaktion nachzuweisen, wurde eine zweite baugleiche Apparatur evakuiert, anschließend mit Wasserstoff gefüllt und bei 35°C temperiert. Die Reaktion wurde in der ersten Apparatur mit Katalysator wie oben beschrieben gestartet. Nach ca. drei Stunden wurde die Reaktionsmischung über eine Spritze mit Spritzenfilter vom Katalysator getrennt und in die zweite Apparatur überführt. Der Reaktionsverlauf wurde für weitere 21 Stunden überwacht.

Die Katalyse wird mithilfe der GC-MS-Analyse verfolgt. Dazu werden in bestimmten Zeitabschnitten durch einen Spritzenfilter (0,45 μm PTFE) Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen.

Zur Auswertung werden die Peakflächen von Edukt und Produkt miteinander verglichen. Über eine zuvor aufgezeichnete Kalibriergerade kann anschließend der jeweilige Gehalt an Produkt bzw. Edukt in Gew.% berechnet werden.

3.2.3 Gasphasenhydrierung von Acetylen neben Ethylen

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität in der Gasphase wurde MIL-101 nach der in Kapitel 3.2.1 (Seite 45) beschriebenen Vorschrift mit Palladium beladen, im Wasserstoffstrom bei 200°C aktiviert und am *Leibniz-Institut für Katalyse (LiKAT)* in Berlin in der Hydrierung von Acetylen getestet. Vor der Messung wurden 20 mg Pd@MIL-101 mit einem inerten Si/C-Träger im Massenverhältnis von 1:10 verdünnt. Der als Referenz herangezogene Pd@ZnO-Katalysator mit einem Palladiumgehalt von 0,05 Gew.% wurde am *LiKAT* durch Fällungssynthese hergestellt und unter gleichen Bedingungen in der Katalyse eingesetzt.

Die katalytische Reaktion wurde in einem kontinuierlichen Festbettreaktor mit einem zyklischen Temperaturprogramm durchgeführt. Dabei wurde das System in 10°C-Schritten von 40 bis auf 100°C erhitzt, die jeweiligen Temperaturen wurden für drei Stunden gehalten. Nach Erreichen der höchsten Temperatur wurde der Reaktor abgekühlt und ein neuer Zyklus begonnen. Bei jedem Zyklus erfolgte ein Wechsel der Gasmischung (1,7 Vol.% Acetylen, 42,9 Vol.% Ethylen, A: 3,4 Vol.% oder B: 2,1 Vol.% Wasserstoff und Stickstoff als Ausgleich) bei einem Reaktordruck von 2 bar mit einer Flussrate von 13,7 ml min⁻¹ (STP). Die Gaszusammensetzung wurde am Reaktorausgang mittels Gaschromatographie detektiert.

3.2.4 Flüssigphasenadsorption

Alle Adsorptionsexperimente wurden bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Die verwendeten Materialien wurden bis zum Beginn des Versuchs unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox aufbewahrt. Für die einzelnen Experimente wurden 100 mg Adsorbens und 10 ml der Substratlösung mit angegebener Konzentration verwendet.

Für jeden Punkt einer Isotherme wurde eine frische Probe des Adsorbens benötigt. Die einzelnen Proben eines Materials stammen alle aus demselben Ansatz, so dass das Porenvolumen und die Probenvorbereitung identisch waren.

Zur Beobachtung der Gleichgewichtseinstellung wurden dem Gemisch nach verschiedenen Zeiten Proben (0,1 ml) durch einen Spritzenfilter (0,45 µm PTFE) entnommen. Um nach der GC/MS-Analyse Rückschlüsse auf die adsorbierte Menge an Substrat aus den Signalfächern ziehen zu können, wurden den GC-Proben 0,2 ml einer Standardlösung aus Hexadecan in *n*-Heptan (mit einer Konzentration von 44 mmol l⁻¹) zugegeben. Das aus dem Chromatogramm erhaltene Flächenverhältnis von Substrat zu Standard wurde anhand von zuvor aufgenommenen Kalibriergeraden ausgewertet und daraus die Konzentration des Substrats in der Bulkphase bestimmt. Aus der Differenz der Ausgangskonzentration c_0 und der effektiven Konzentration c_i am jeweiligen Messpunkt, unter Vernachlässigung der Volumenänderung konnte nach folgender Gleichung

$$m_{\text{ads}} = \frac{V_0 \cdot M \cdot (c_0 - c_i)}{m_s} \quad (8)$$

die adsorbierten Mengen Substrat pro Gramm MOF m_{ads} (Exzessadsorption) berechnet werden. Dabei ist V_0 das Volumen der Lösung, M die molare Masse des eingesetzten Substrats und m_s die Masse des aktivierten Adsorbens.

Um den Fehler zu minimieren, wurde der Mittelwert aus mindestens drei Werten nach Gleichgewichtseinstellung gebildet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Struktureigenschaften der untersuchten Materialien im Überblick

In Tab. 1 sind die in dieser Arbeit verwendeten porösen Verbindungen aufgeführt. Die Daten zu der Porengeometrie und dem Porendurchmesser d_p wurden der jeweils angegebenen Literaturstelle entnommen. Die Größe des Poreneingangs wurde aus der Kristallstruktur der Verbindung berechnet. Dafür wurde der Abstand zwischen gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen der Linkermoleküle gemessen. Aus der Differenz dieses Wertes und dem doppelten Van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff (1,7Å) erhält man die Größe des Poreneingangs.

Das totale Porenvolumen V_p (bei $p/p_0 = 0,9$) und das adsorbierte Stickstoffvolumen in der Sättigung (SVS, bei $p/p_0 = 0,4$) wurde experimentell aus Stickstoffphysisorptionsmessungen ermittelt.

Da im Verlauf der Arbeit nicht immer mit Proben gleicher Porosität gearbeitet werden konnte, sind für einige Verbindungen, z.B. MIL-101, mehrere Angaben zum Porenvolumen bzw. dem Stickstoffvolumen in der Sättigung angegeben. Bei zusammenhängenden Experimenten wurde darauf geachtet, dass immer Proben mit gleicher Porosität zum Einsatz kamen.

Tab. 1 Struktureigenschaften der verwendeten metall-organischen Gerüstverbindungen.

MOF	Formel	Porengeometrie	$d_p^{(a)}$ in Å	Literatur- stellen	Eingang in Å	Pd in Gew. %	$V_p^{(b)}$ in cm ³ g ⁻¹	SVS ^(c) in cm ³ g ⁻¹
DUT-6	Zn ₄ O(ndc)(btb) _{4/3}	Kugel	25-30	[20]	10 x 15		1,78	1255
DUT-9	Ni ₅ O ₂ (btb) ₂	Kugel	13 / 25	[21]	13		1,60 (a) 2,18 (b)	1115 1406
MIL-101	Cr ₃ FO(bdc) ₃	Kugel	8,7 / 29 / 34	[19]	12,5 / 16,3		1,28 1,43 1,53 1,68	779 881 959 1042
Pd(acac) ₂ @MIL-101	Pd(acac) ₂ · Cr ₃ FO(bdc) ₃					1 2 5 10	1,51 1,19 1,05 0,70	937 745 658 436
Pd@MIL-101	Pd · Cr ₃ FO(bdc) ₃					1 10	1,45 0,69	890 415
MIL-100(Fe)	Fe ₃ FO(btc) ₂	Kugel	6,6 / 25 / 29	[76]	5,5 / 8,6		0,83	514
Pd@MIL-100(Fe)	Pd · Fe ₃ FO(btc) ₂					1	n. b.	203
MOF-5	Zn ₄ O(bdc) ₃	Kanal	11 / 15	[2]	7,7		1,10 1,13	700 722
Zn ₄ O(btb) ₂		Kanal	8,7 x 10	[78]	8,7 x 10		0,84	
Zn ₂ (bdc) ₂ dabco		Kanal	7,5 x 7,5 3,8 x 4,0	[80]	7,5 x 7,5 3,8 x 4,0		0,77	492
Pd@Zn ₂ (bdc) ₂ dabco	Pd · Zn ₂ (bdc) ₂ dabco					1	0,28	153
HKUST-1	Cu ₃ (btc) ₂	Kugel	5 / 11 / 13,5	[14, 85]	4,2 / 6,6		0,57	405
Pd@HKUST-1	Pd · Cu ₃ (btc) ₂					1	0,39	224
ZIF-8	Zn(MeIM) ₂	Kugel	11,6	[81, 104]	3,4		0,65	415
DUT-4	Al(OH)(ndc)	Kanal	8,5 x 8,5	[79]	8,5 x 8,5		0,38	220
Pd@Aktivkohle	Pd · C					1	0,59	366
Pd@Norit A						1	0,51	244

(a) Die Porengrößen der Verbindungen wurden den jeweils angegebenen Literaturstellen entnommen.
(b) Das totale Porenvolumen wurde für alle Verbindungen aus der N₂-Physisorptionsmessung bei einem p/p_0 von 0,9 bestimmt (n. b. ... nicht bestimmt).
(c) Das Stickstoffvolumen in der Sättigung SVS wurde für alle Verbindungen aus der N₂-Psorptionsmessung bei einem p/p_0 von 0,4 bestimmt.

4.2 Untersuchungen zur Flüssigphasenadsorption an MOFs

4.2.1 Einfluss des Porenvolumens auf die adsorbierte Menge

Für die Adsorption von Zimtsäureethylester wurde an ausgewählten MOFs der Einfluss des Porenvolumens bzw. der Porenbeschaffenheit untersucht. Alle Experimente wurden bei 25°C mit einer Anfangskonzentration von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ durchgeführt. Es kamen zwei Lösungsmittel ähnlicher Polarität, aber unterschiedlicher Größe zum Einsatz. Dabei wurde auf das lineare *n*-Heptan mit einem kinetischen Durchmesser d_{kin} von $4,3 \text{ \AA}^{[122]}$ (Abb. 19 und Abb. 20) und vergleichend dazu das verzweigte *i*-Octan mit einem d_{kin} von $6,2 \text{ \AA}^{[122]}$ (Abb. 21) zurückgegriffen.

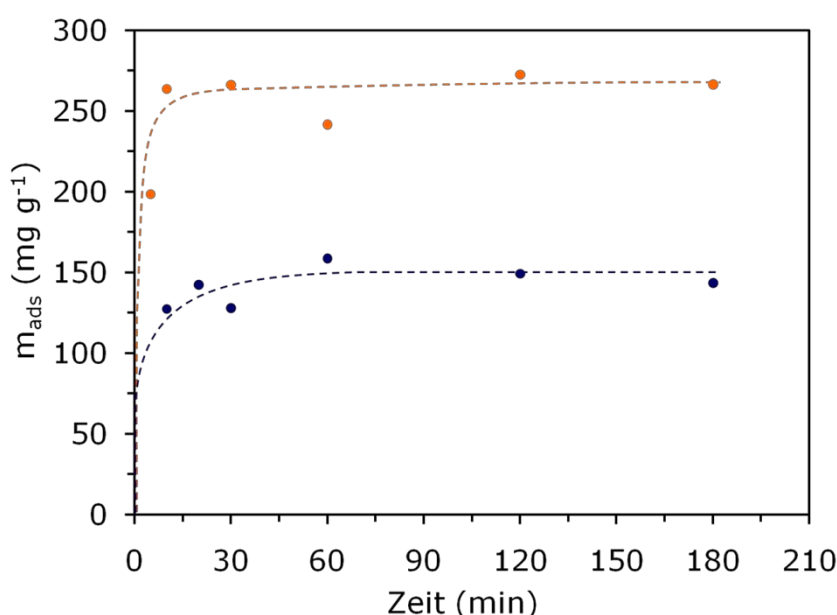


Abb. 19 Kinetischer Verlauf der Exzessadsorption von Zimtsäureethylester in *n*-Heptan ($c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$) an DUT-6 (orange) und MOF-5 (blau).

Abb. 19 zeigt den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung für die Flüssigphasenadsorption von Zimtsäureethylester (*n*-Heptan, 25°C) an den zinkhaltigen (Zn_4O^{6+} -Cluster, ohne freie Koordinationsstellen am Metallatom) Vertretern MOF-5 ($V_P = 1,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) und DUT-6 ($V_P = 1,78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Für beide Materialien konnte eine sehr hohe Adsorptionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Innerhalb weniger Minuten ist ein Maximum erreicht. In Korrelation mit den aus der Stickstoffphysisorption ermittelten Porenvolumina weist DUT-6 ($m_{\text{ads}} = 262 \text{ mg g}^{-1}$) bei etwa gleicher Adsorptionsgeschwindigkeit eine fast doppelt so hohe Adsorptionskapazität wie MOF-5 ($m_{\text{ads}} = 151 \text{ mg g}^{-1}$) auf.

Der für MOF-5 und DUT-6 in Abb. 19 dargestellte Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge m_{ads} und dem Porenvolumen V_P zeigt sich auch für weitere MOFs ohne frei zugängliche Metallatome wie DUT-4 und $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$ (rote Kreise in Abb. 20), es ergibt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit. Lediglich $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ weicht von diesem Verhalten ab, was eventuell auf das Vorhandensein der flexiblen Struktur

zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu lassen sich DUT-9 (a – überkritisch getrocknet, b – zusätzlich bei 120°C aktiviert), MIL-101 und das mit Palladium beladene Material Pd@MIL-101 (MOFs mit freien Koordinationsstellen am Metallatom, blaue Quadrate in Abb. 20) nicht in diese Reihe einordnen. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die Polarität des Substrates, dieser Effekt wird im nächsten Kapitel gesondert diskutiert.

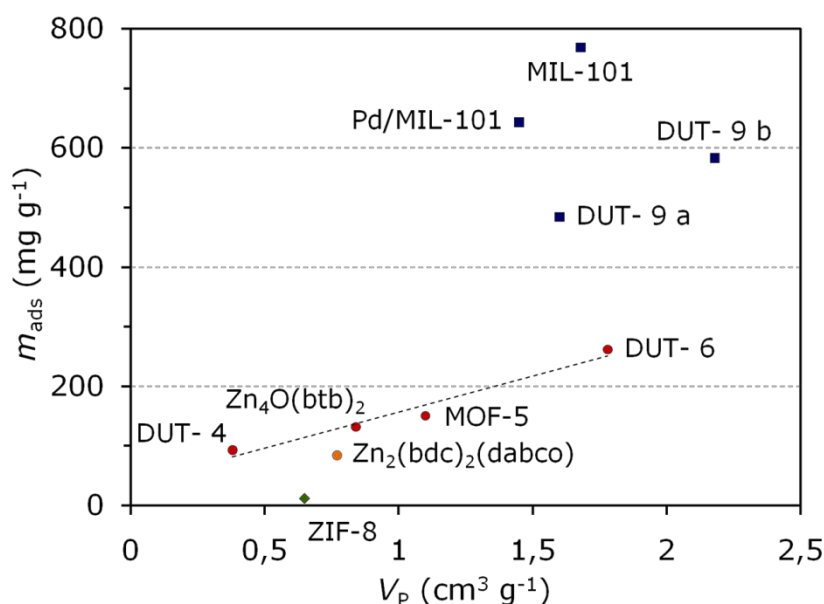


Abb. 20 Exzessadsorption von Zimtsäureethylester in *n*-Heptan an ausgewählten MOFs in Abhängigkeit der totalen Porenvolumina ($c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Für ZIF-8 wurde bei den zeitaufgelösten Messungen anfangs eine Zunahme der Konzentration von Zimtsäureethylester in der Lösung beobachtet. Nach Berechnung der adsorbierten Menge m_{ads} unter Zuhilfenahme der in Abschnitt 3.2.4 (Seite 47) aufgeführten Gleichung ergeben sich dadurch negative Werte, was für eine bevorzugte Adsorption der Lösungsmittelmoleküle spricht. Weitere Messungen nach drei, acht und 13 Stunden ergaben positive Werte mit einem Mittelwert von ca. 11 mg g^{-1} . Dieser „Messwert“ liegt allerdings unterhalb der Nachweisgrenze der gewählten Auswertemethode und ist deshalb nur der Vollständigkeit halber im Diagramm eingetragen.

Bei der Verwendung des größeren und zudem verzweigten Lösungsmittelmoleküls *i*-Octan an Stelle des zuvor eingesetzten *n*-Heptan konnte für DUT-4 und MOF-5 wiederum ein fast linearer Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge m_{ads} und dem Porenvolumen V_p festgestellt werden (Abb. 21). Die höchsten Werte werden wiederum beim Einsatz von MIL-101 erreicht. Im Vergleich zu dem flexiblen MOF Zn₂(bdc)₂(dabco) ist MIL-101 in der Lage, bis zu fünfmal mehr Zimtsäureethylester zu adsorbieren. Zn₂(bdc)₂(dabco) zeigt dagegen scheinbar unabhängig vom Lösungsmittel in beiden Fällen eine adsorbierte Menge an Zimtsäureethylester von ca. 85 mg g^{-1} .

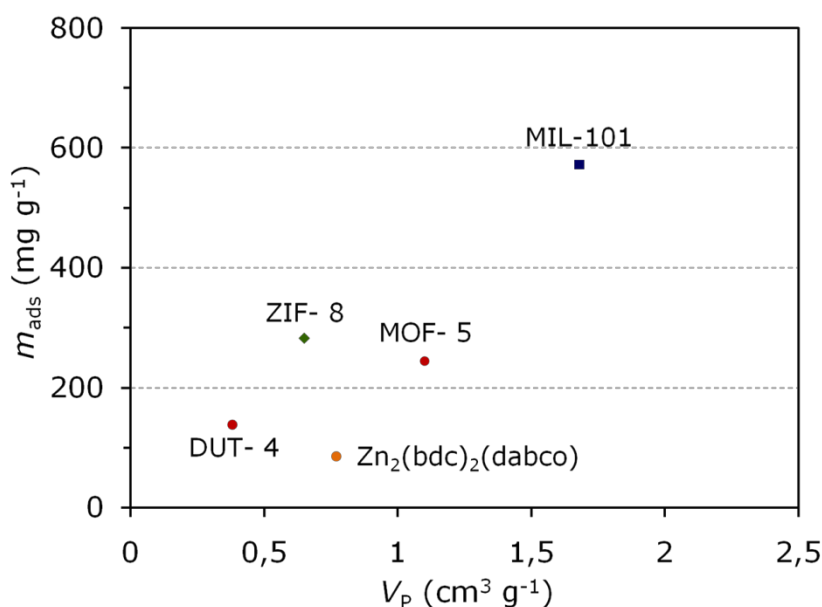


Abb. 21 Exzessadsorption von Zimtsäureethylester in *i*-Octan (rechts) an ausgewählten MOFs in Abhängigkeit der totalen Porenvolumina ($c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Ein ganz anderer Effekt fällt beim Einsatz von ZIF-8 als Adsorbens ins Auge. Während bei der Adsorption des Substrats aus *n*-Heptan lediglich Werte im Fehlerbereich der Methode beobachtet werden konnten, wurde bei der Adsorption aus *i*-Octan ein Wert von etwa 280 mg g^{-1} erreicht. Die Adsorption des kleineren Lösungsmittelmoleküls scheint gegenüber dem größeren in diesem Fall bevorzugt zu erfolgen und wird im Abschnitt 4.2.4 (Seite 58) etwas genauer betrachtet.

Diese Beobachtungen verdeutlichen, dass die Wahl des Lösungsmittels ein entscheidender Faktor für die Adsorption an MOFs ist. Deshalb soll der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf das Adsorptionsverhalten im Abschnitt 4.2.4 (Seite 56) etwas genauer betrachtet werden.

4.2.2 Vergleich der Adsorption von unpolaren und polaren Substraten

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass die adsorbierte Menge des Substrates m_{ads} stark von der Größe und Polarität der zu adsorbierenden Moleküle abhängig ist. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurden zusätzliche Adsorptionsexperimente unter Verwendung des unpolaren Adsorptivs Styrol durchgeführt. Alle Experimente wurden bei 25°C mit einer Anfangskonzentration von 0,1 mol l⁻¹ des Adsorptivs in *i*-Octan durchgeführt.

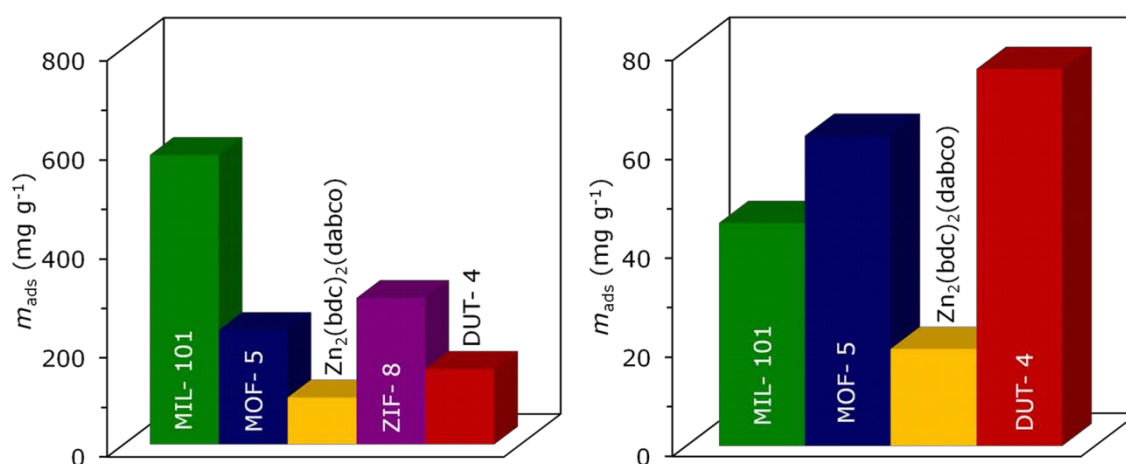


Abb. 22 Exzessadsorption von Zimtsäureethylester (links) und Styrol (rechts) in *i*-Octan an ausgewählten MOFs ($c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Vergleicht man das Adsorptionsverhalten der untersuchten MOFs bei der Adsorption des polaren Substrates (Zimtsäureethylester) mit der Aufnahme des unpolaren (Styrol), stellt man fest, dass die adsorbierten Mengen m_{ads} für alle Adsorbentien sehr viel kleiner und für einige sogar bis zum Zehnfachen geringer ausfallen (Abb. 22). Die Vermutung liegt nahe, dass der polare Zimtsäureethylester in MOFs mit freien Koordinationsstellen (wie MIL-101, aber auch DUT-9, vgl. Abb. 20, siehe auch Kapitel 0, Seite 54) an den Metallatomen koordiniert werden kann bzw. die Adsorption aufgrund der polareren inneren Oberfläche begünstigt wird. Die Wechselwirkung zwischen dem polaren Substrat und dem Netzwerk ist dadurch wesentlich stärker als für das unpolare Styrol. Das Styrolmolekül ist, wie auch das verwendete Lösungsmittel *i*-Octan, unpolar. Zusätzlich unterscheiden sich die beiden Moleküle kaum in ihren kinetischen Durchmessern, so dass beide Moleküle um die vorhandenen Adsorptionsplätze am Adsorbens konkurrieren.

4.2.3 Adsorption von Zimtsäureethylester an MIL-101 und DUT-9

In den Adsorptionsexperimenten wurden vier MOF-Proben untersucht, die nach der Aktivierung freie Koordinationsstellen am Metallsauerstoffcluster aufweisen. Dabei handelt es sich zum einen um MIL-101, welches mit einem Porenvolumen von $1,53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ hergestellt werden konnte. Nach der Imprägnierung mit Palladiumacetylacetonat und anschließender Reduktion zu Pd@MIL-101 sank das Porenvolumen auf $1,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Das auf diese Weise synthetisierte Material war ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen. Das zweite MOF, welches eine Vielzahl frei zugänglicher Metallatome besitzt, ist DUT-9. Das Material wurde nach der Synthese überkritisch mit CO_2 getrocknet, womit für DUT-9a ein Porenvolumen von $1,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ erreicht werden konnte. Durch das anschließende Erhitzen der Verbindung auf 120°C im Vakuum ließ sich das Porenvolumen nochmals auf $2,18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ steigern. Die Verbindung wird im Weiteren als DUT-9b bezeichnet. Der kinetische Verlauf der Adsorptionsmessungen von Zimtsäureethylester aus *n*-Heptan ist in Abb. 23 dargestellt. Bereits nach wenigen Minuten kann für die untersuchten MOFs die Gleichgewichtseinstellung beobachtet werden.

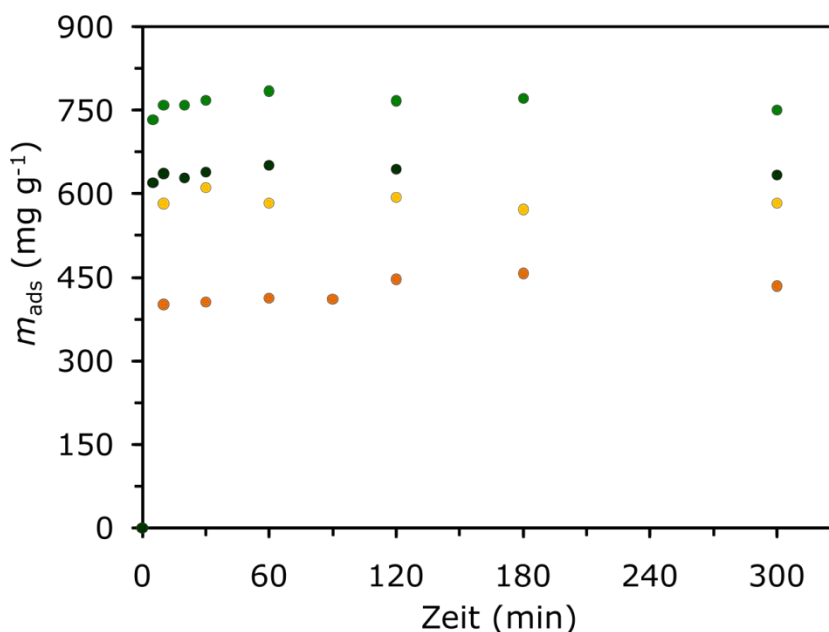


Abb. 23 Kinetischer Verlauf der Exzessadsorption von Zimtsäureethylester in *n*-Heptan ($c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$) an DUT-9a (orange), DUT-9b (gelb), Pd@MIL-101 (dunkelgrün, 1 Gew.% Pd) und MIL-101 (hellgrün).

Erwartungsgemäß sollten die DUT-9-Proben höhere Mengen an Zimtsäureethylester adsorbieren als MIL-101, da sie nicht nur das größere Porenvolumen, sondern zusätzlich sechs weitere Koordinationsstellen pro Metallsauerstoffcluster aufweisen. Ein Grund für die dennoch niedrigeren Adsorptionsmengen im Vergleich zu denen von MIL-101 könnte eine immer noch unzureichende Aktivierung der Proben sein. Abb. 24 gibt einen Überblick über die adsorbierte Menge m_{ads} der genannten MOFs im Gleichgewicht. Die MOFs sind dabei in der Abbildung nach aufsteigendem Porenvolumen sortiert. Die am Ni_5O_2 -Cluster neben den Wassermolekülen (Abb. 24 rechts (b), blau gekennzeichnete

Atome) ebenfalls koordinierten Lösungsmittelmoleküle DMF bzw. DEF (Abb. 24 rechts (b), gelb gekennzeichnete Atome) lassen sich erfahrungsgemäß schwerer entfernen als die Wassermoleküle aus dem Cr_3O -Cluster in MIL-101 (Abb. 24 rechts (a)). Die strukturellen Unterschiede der beiden MOFs könnten ebenfalls eine Ursache für die Beobachtungen sein. Bei Betrachtung der Metallsauerstoffcluster in Abb. 24 (rechts) fällt auch auf, dass jeweils zwei der acht Koordinationsstellen am Ni_5O_2 -Cluster (b) an einer Kante eines Nickeloktaeders zu finden sind, während jene im Cr_3O -Cluster die axialen Positionen zwei verschiedener Oktaeder einnehmen. Wird das Substrat koordiniert, sind diese zwei Positionen weit genug voneinander entfernt, um auch sterisch anspruchsvolleren Molekülen als Wasser genügend Platz zu bieten. Bei der Besetzung aller freien Koordinationsstellen in DUT-9 würden sich die Substratmoleküle gegenseitig behindern. Es liegt nahe, dass die freien Plätze eher statistisch durch das Substrat besetzt werden, was dann auch die geringeren Werte in den Uptake-Messungen erklärt.

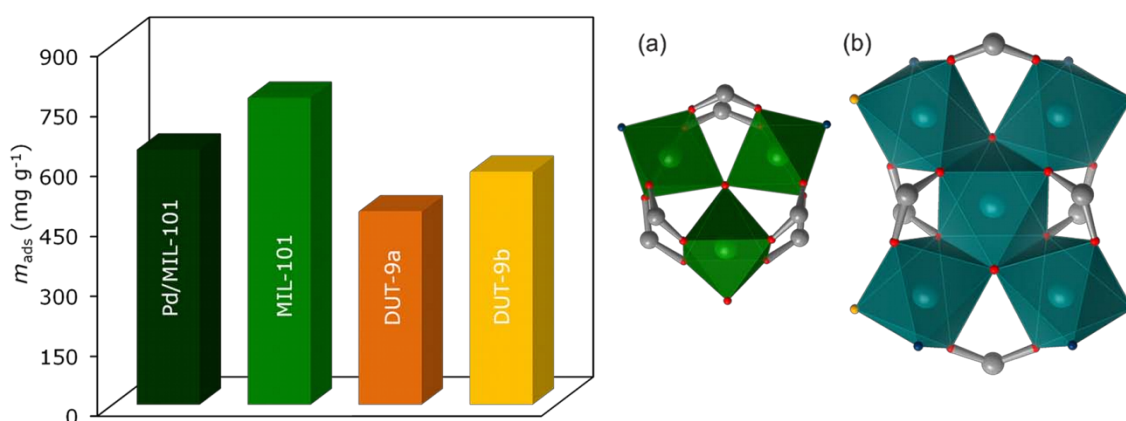


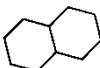
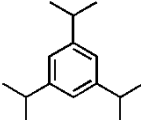





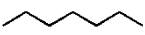
Abb. 24 Links: Exzessadsorption von Zimtsäureethylester aus *n*-Heptan an MOFs mit freien Koordinationsstellen ($c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$). Rechts: Die Metallsauerstoffcluster in MIL-101 (a) und DUT-9 (b). Die dunkelblauen Atome am Cluster markieren jeweils durch Wassermoleküle, gelbe durch DMF bzw. DEF besetzte Koordinationsstellen.

Aufgrund der starken Wechselwirkungen der beiden Materialien mit dem Substrat Zimtsäureethylester, wurden für beide Verbindungen Adsorptionsisothermen aufgenommen, die im Kapitel 4.2.5 (Seite 61) diskutiert werden.

4.2.4 Einfluss des Lösungsmittels

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Adsorption des unpolaren Styrols ($\varepsilon = 2,4$) wurde im Detail für das System MIL-101 untersucht (Abb. 25). Dafür wurden Lösungsmittel verschiedener Polarität mit Dielektrizitätskonstanten ε zwischen 1,9 für *n*-Heptan und 8,9 für DCM verwendet (Tab. 2). Alle Experimente wurden bei 25°C mit einer Anfangskonzentration von 0,1 mol l⁻¹ durchgeführt.

Tab. 2 Strukturformel, kinetischer Durchmesser d_{kin} und Dielektrizitätskonstanten ε der untersuchten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Strukturformel	kinetischer Durchmesser d_{kin} in Å	Dielektrizitäts- konstante ε ^[123]
Decalin		9,0 ^[124]	2,2
Triisopropylbenzol (TIPB)		8,5 ^[125]	2,3
Mesitylen		7,7 ^[126]	2,3
<i>i</i> -Octan		6,2 ^[122]	2,0
Toluol		5,9 ^[126]	2,4
Essigsäureethylester (EtOAc)		5,2 ^[127]	6,0
Dichlormethan (DCM)		4,7 ^[128]	8,9
<i>n</i> -Heptan		4,3 ^[122]	1,9

In Abb. 25 sind die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen von Styrol aus verschiedenen Lösungsmitteln an MIL-101 dargestellt. Die Lösungsmittel sind in der Grafik, von links beginnend, absteigend nach ihren kinetischen Durchmessern geordnet.

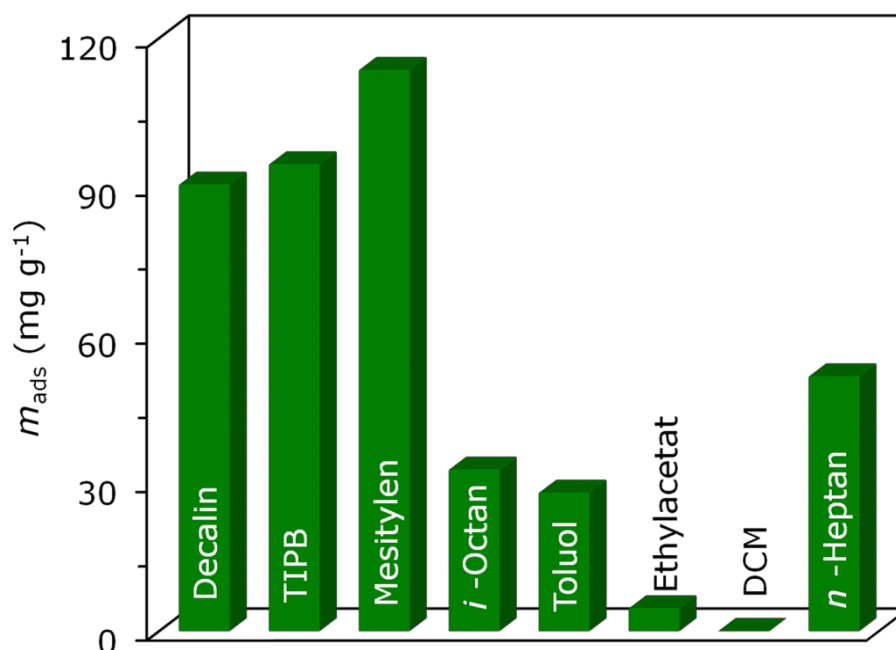


Abb. 25 Exzessadsorption von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln an MIL-101 ($c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Mit den in diesem Experiment verwendeten unpolaren Lösungsmitteln, die Dielektrizitätskonstanten ϵ zwischen 1,9 bis 2,4 aufweisen, war es möglich, adsorbierte Mengen bis etwa 100 mg g^{-1} Styrol an MIL-101 zu detektieren. Dagegen zeigt ein Wechsel auf polare Lösungsmittel, wie Essigsäureethylester ($\epsilon = 6,0$) oder Dichlormethan ($\epsilon = 8,9$) einen sehr starken Rückgang der Adsorption. Für die Adsorption aus Essigsäureethylester konnten nur sehr geringe Werte detektiert werden, die zudem während des ganzen Beobachtungszeitraums um den Nullpunkt herum schwankten. Beide Lösungsmittel scheinen im Vergleich zum Substratmolekül Styrol bevorzugt an MIL-101 zu adsorbieren. Interessanterweise kommen Essigsäureethylester und DCM oftmals in Reaktionen zum Einsatz, welche sich auch durch MOFs katalysieren lassen. Bei der Adsorption von unpolaren Substraten an MIL-101 sind sie als Lösungsmittel ungeeignet.

Neben der Polarität ist die Größe der Lösungsmittelmoleküle ein weiterer Faktor, der bei der Flüssigphasenadsorption einen großen Einfluss hat. Im Folgenden wird dieser Effekt anhand der eingesetzten unpolaren Lösungsmittel diskutiert.

Erwartungsgemäß konnten für die größeren Lösungsmittelmoleküle, wie Mesitylen ($d_{\text{kin}} = 7,7 \text{ \AA}$), Triisopropylbenzol ($d_{\text{kin}} = 8,5 \text{ \AA}$) und einem *cis/trans*-Decalin Isomerengemisch ($d_{\text{kin}} \sim 9,0 \text{ \AA}$), höhere Beladungen des Adsorbens mit Styrol beobachtet werden (Abb. 25). An dieser Stelle muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass der Einsatz von hochsiedenden Flüssigkeiten die Datenauswertung der gaschromatographischen Analyse erschwert. Zum einen wird das Signal des Lösungsmittels zusätzlich detektiert, was eine Herabsetzung der Empfindlichkeit des Detektors zur Folge hat, um diesen nicht zu überlasten. Auf der anderen Seite haben das Lösungsmittel und der für die Konzentrationsberechnungen benötigte Standard (Hexadecan) annähernd gleiche Retentionszeiten, so dass es teilweise zur Überlagerung der Signale kommt. Beides erschwert sowohl die Auswertung der Daten als auch teilweise deren Interpretation.

Die Verwendung von Lösungsmitteln mit ähnlichen kinetischen Durchmessern wie Styrol (z.B. *i*-Octan oder Toluol), führt zu niedrigeren Adsorptionswerten (Abb. 25). Verglichen mit denen, die bei der Adsorption von Styrol aus dem Decalin-Gemisch erreicht wurden, sind diese lediglich etwa ein Drittel so hoch. In diesen Fällen besteht vermutlich eine starke Konkurrenz um die Adsorptionsplätze zwischen Lösungsmittel- und Substratmolekül, aufgrund der großen Ähnlichkeiten in Größe aber auch Polarität der Moleküle. Im Fall des kleinen, unverzweigten Moleküls *n*-Heptan ($d_{\text{kin}} = 4,3 \text{ \AA}$) werden ebenfalls geringere Adsorptionskapazitäten als beispielsweise für Decalin, aber dennoch höhere als für *i*-Octan und Toluol gemessen. Es scheint eine weniger starke Konkurrenzadsorption gegenüber dem Substratmolekül Styrol zu geben.

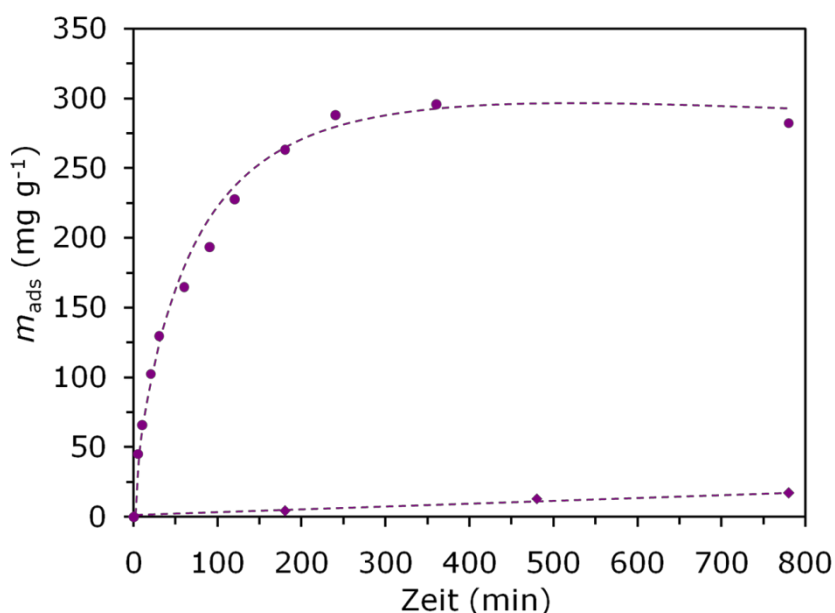


Abb. 26 Kinetischer Verlauf der Exzessadsorption von Zimtsäureethylester aus *i*-Octan (Kreise) und *n*-Heptan (Rauten) an ZIF-8 ($c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Wie bereits in Kapitel 4.2.1 (Seite 50) erwähnt, kann bei der Adsorption von Zimtsäureethylester an ZIF-8 ebenfalls eine Größenselektivität des Lösungsmittels beobachtet werden. Der kinetische Verlauf der Adsorptionsmessungen aus *i*-Octan

(Kreise) und *n*-Heptan (Rauten) ist in Abb. 26 dargestellt. In der Grafik wurde auf die Abbildung negativer Werte aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Diese ergeben sich aus der Berechnung nach Gleichung (8) (siehe Kapitel 3.2.4, Seite 47) infolge der anfänglichen Konzentrationserhöhung von Zimtsäureethylester in *n*-Heptan im Vergleich zur Ausgangskonzentration.

Aufgrund der kleineren Poren und Poreneingänge ist dieser Molsiebefeekt für ZIF-8 ($d_p = 11,6\text{\AA}$; Poreneingang $3,4\text{\AA}$) wesentlich ausgeprägter als für MIL-101. In einer kürzlich von *Luebbbers et al.* veröffentlichten Arbeit wurde ebenfalls gezeigt, dass verzweigte Moleküle (wie *i*-Octan, $d_{\text{kin}} = 6,2\text{\AA}$)^[122] nicht in der Lage sind, die Poreneingänge von ZIF-8 zu passieren.^[129] Das spiegelt sich in der gemessenen Adsorptionskapazität für Zimtsäureethylester wider, die aus *i*-Octan mit 282 mg g^{-1} signifikant höher ist als bei der Verwendung von *n*-Heptan als Lösungsmittel ($\sim 11\text{ mg g}^{-1}$). Zusätzlich spricht der hydrophobe Charakter des Netzwerkes von ZIF-8 für eine bevorzugte Adsorption des unpolaren *n*-Heptans ($\epsilon = 1,9$) gegenüber dem polaren Zimtsäureethylester ($\epsilon = 6,0$).

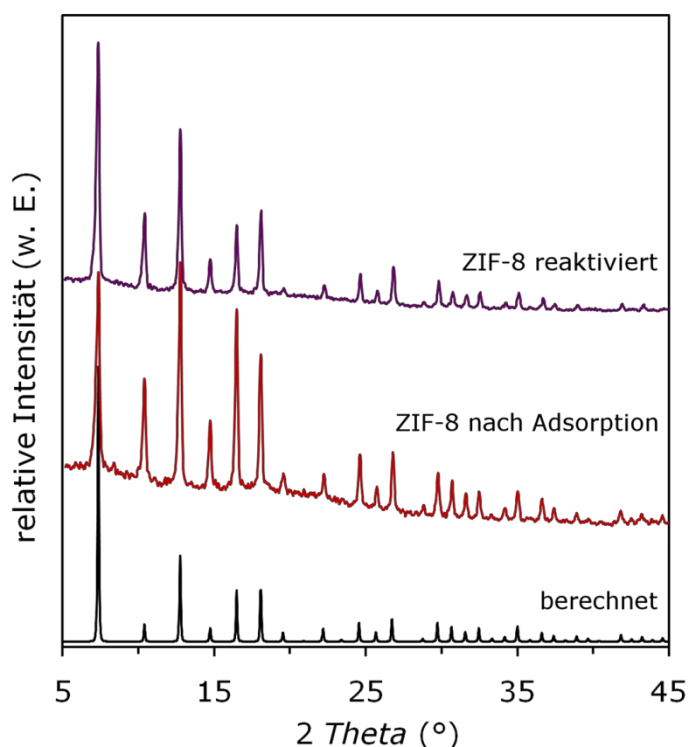


Abb. 27 Röntgenpulverdiffraktogramme von ZIF-8 aus der Kristallstruktur berechnet (schwarz), nach dem Adsorptionsexperiment an Luft getrocknet (rot) und nach der Reaktivierung bei 180°C im Vakuum (violett).

Um auszuschließen, dass die Adsorption nicht auf eventuelle Strukturveränderungen des Netzwerkes zurückzuführen ist, wurde das Adsorbens nach dem Experiment kurz mit *i*-Octan gespült, an Luft getrocknet und röntgenographisch untersucht. Das Röntgenpulverdiffraktogramm in Abb. 27 (rote Kurve) zeigt, dass die Struktur von ZIF-8 auch nach der Adsorption von Zimtsäureethylester erhalten bleibt. Der erhöhte

Untergrund des Diffraktogramms und der starke Rückgang des adsorbierten Stickstoffvolumens in der Sättigung auf ca. 20 mg g⁻¹ (Abb. 28, rote Rauten) sprechen für eine Blockierung der Poren bzw. Poreneingänge durch Zimtsäureethylester. Der Isothermenverlauf der Stickstoffphysisorptionsmessung nach der Reaktivierung von ZIF-8 bei 180°C im Vakuum (Abb. 28, violette Kreise) ist nahezu identisch mit dem vor der Adsorption (Abb. 28, gelbe Quadrate).

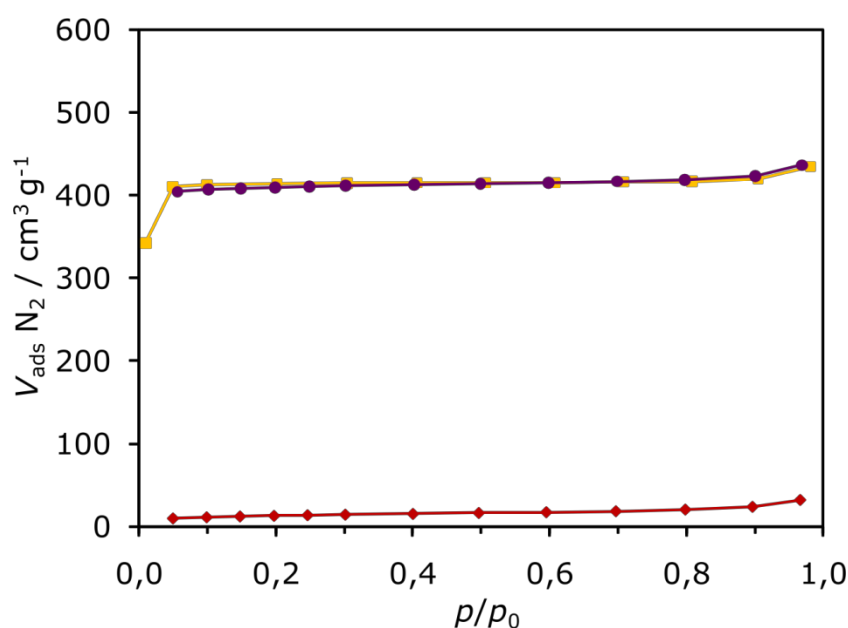


Abb. 28 Stickstoffphysisorptionsisothermen von ZIF-8 (gelbe Quadrate), nach dem Adsorptionsexperiment an Luft getrocknet (rote Rauten) und nach der Reaktivierung bei 180°C im Vakuum (violette Kreise).

Letztendlich sollte erwähnt werden, dass aufgrund ihrer kinetischen Durchmesser ($\geq 4,3\text{\AA}$) eigentlich keines der hier untersuchten Moleküle in der Lage sein sollte, die Poreneingänge von ZIF-8 ($3,4\text{\AA}$) zu passieren. Dennoch konnte auch in Arbeiten verschiedener anderer Arbeitsgruppen festgestellt werden, dass die Adsorption von Molekülen mit einem kinetischen Durchmesser $\geq 5\text{\AA}$ möglich ist. All diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die Struktur von ZIF-8 weitaus flexibler ist als bisher gedacht.^[129, 130]

4.2.5 Exzessadsorptionsisothermen

Drei mesoporöse Adsorbentien (MIL-101, DUT-9 und Pd@MIL-101, Abb. 29) und zwei verschiedene Substrate (Zimtsäureethylester und Styrol) wurden für die Messung von Exzessadsorptionsisothermen ausgewählt.

Anhand der aus den Lösungsmittlexperimenten gewonnenen Ergebnisse wurde *n*-Heptan als Lösungsmittel gewählt. Es zeigt zum einen lediglich geringfügige Wechselwirkungen mit den Adsorbentien und beeinträchtigt andererseits die Auswertung der GC/MS-Analyse nicht.

Bei der Adsorption von Zimtsäureethylester an MIL-101 (Abb. 29 oben) erreicht die Kurve bei einer Gleichgewichtskonzentration c_{eq} von etwa $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ ein Maximum in der Exzessadsorption bei ungefähr 1200 mg Substrat pro Gramm MOF. Im Vergleich dazu steigt die Isotherme bei der Adsorption von Zimtsäureethylester an DUT-9 stetig über den gemessenen Konzentrationsbereich, ohne die Sättigung zu erreichen (Abb. 29 Mitte).

Die Adsorptionsisotherme von Styrol an Pd@MIL-101 zeigt einen weniger steilen Anstieg bis ca. $0,2 \text{ mol l}^{-1}$, was für eine langsamere Adsorptionskinetik spricht (Abb. 29 unten). Zudem wird ein viel geringeres Maximum in der Exzessadsorption von weniger als 200 mg Styrol pro Gramm MOF gemessen.

Wie aus den Vorversuchen, welche alle mit Anfangskonzentrationen von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ des jeweiligen Substrats durchgeführt wurden, macht sich auch bei höheren Konzentrationen der Polaritätseffekt des Substrats auf das Maximum der Exzessadsorption bemerkbar.

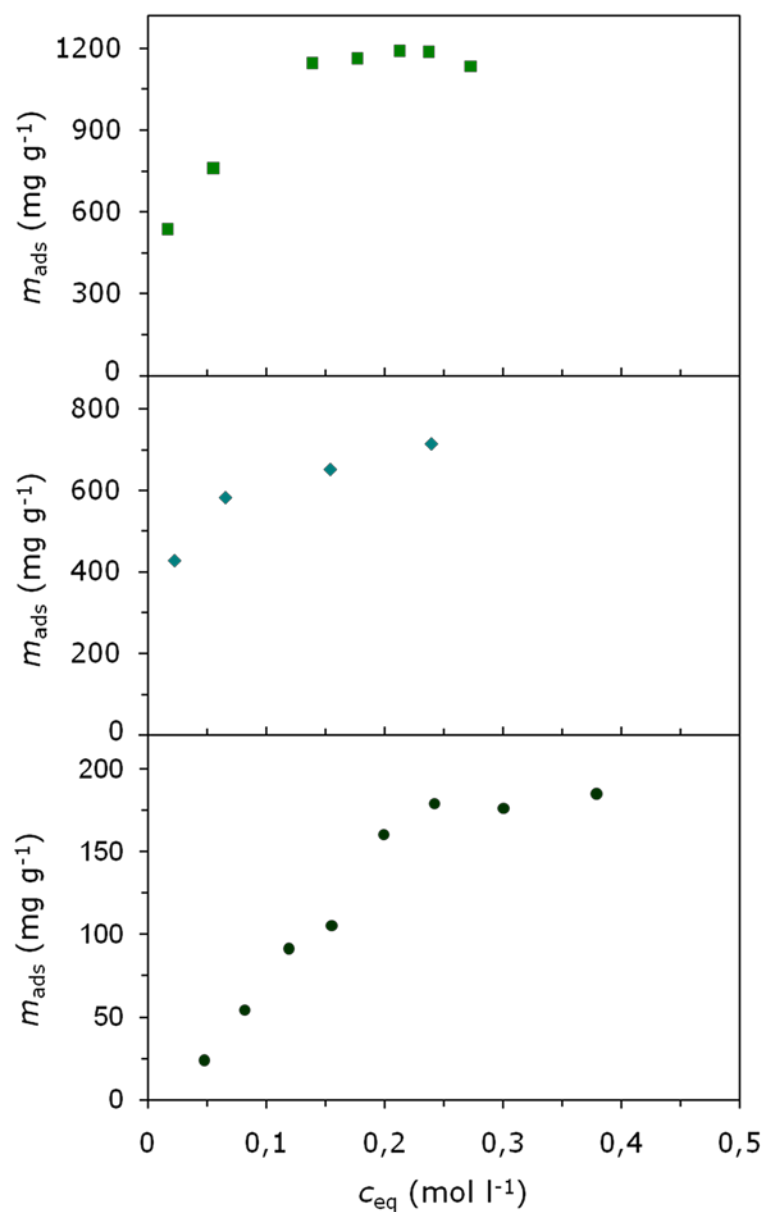


Abb. 29 Exzesssorptionsisothermen von Zimtsäureethylester in *n*-Heptan an MIL-101 (oben), DUT-9b (Mitte) und von Styrol in *n*-Heptan an Pd@MIL-101 (unten) bei 25°C.

4.3 Heterogen katalysierte Hydrierungen

Styrol und Cycloalkene werden sehr häufig als Modellsubstanzen in der heterogen katalysierten Hydrierung eingesetzt. Die Reaktion zu Ethylbenzol bzw. zum entsprechenden Cycloalkan verläuft nahezu quantitativ ohne Auftreten von eventuellen Nebenprodukten, welche eine zusätzliche Konkurrenz in den Ad- bzw. Desorptionsprozessen darstellen würden.

Die Hydrierung von Styrol und Cycloocten unter Verwendung von MOF-5 als Trägermaterial für Palladium wurde bereits im Rahmen der Doktorarbeit von *Michal Sabo* untersucht^[74] und in einer Publikation beschrieben.^[75] Aufgrund der geringen hydrothermalen Stabilität von MOF-5 mussten alle Arbeiten zwingend in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, um eine Zersetzung der Verbindung zu vermeiden. Das schränkt die industrielle Anwendung von MOF-5 als Trägermaterial für katalytisch aktive Edelmetallpartikel stark ein.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse aus den Flüssigphasenhydrierungen unter Verwendung von Materialien vorgestellt, die sich durch ihre hohe Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit auszeichnen. Die gewählten metall-organischen Gerüstverbindungen unterscheiden sich in ihren Porengrößen und -geometrien, aber auch in der Polarität ihres Netzwerks, um ein optimales Material für diese Anwendung zu evaluieren.

4.3.1 MIL-101 als Trägermaterial

MIL-101 ist aufgrund der hohen chemischen Stabilität des Netzwerkes, der großen spezifischen Oberfläche, der großen Poren, aber auch wegen seiner großen Poreneingänge für eine Anwendung im Bereich Katalyse prädestiniert. Das Imprägnieren mit dem Palladiumprecursor, sowie die Diffusion von großen Molekülen durch das Porensystem und die anschließende Reaktion in den vorhandenen Mesoporen sollten problemlos möglich sein.

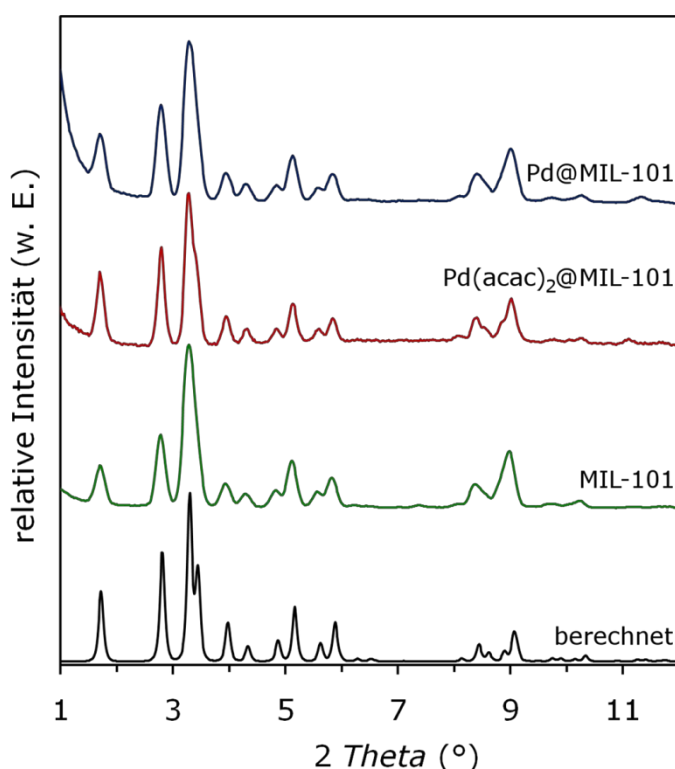


Abb. 30 Pulverdiffraktogramme von MIL-101 nach der Synthese (grün), Pd(acac)₂@MIL-101 (rot) und Pd@MIL-101 (1 Gew.% Pd, blau). Zum Vergleich ist das aus der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm in schwarz dargestellt.

Die Verbindung wird nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert und wie in Kapitel 3.2.1 (Seite 45) beschrieben mit dem Palladiumprecursor imprägniert, welcher im Anschluss zu Palladium reduziert wird. Diffraktogramme der Verbindung vor und nach der Beladung weisen keine signifikanten Unterschiede auf (Abb. 30). Zur weiteren Charakterisierung wurden von MIL-101 und Pd@MIL-101 N₂-Physisorptionsisothermen aufgenommen (Abb. 31). Der Verlauf beider Isothermen lässt sich weder durch den *Typ I* (mikroporöse Materialien) noch durch den *Typ IV* (mesoporöse Materialien) beschreiben. Die Adsorptionskurven weisen im p/p_0 -Bereich von 0,05 bis 0,3 drei Anstiege auf, die letztlich in ein Plateau übergehen. Die Desorptionskurven verlaufen ohne Hysterese analog der Adsorption. Dieser Isothermenverlauf wird häufig bei porösen Verbindungen beobachtet, in denen kleine Mesoporen (im Bereich von 20-30 Å) vorliegen, die nur wenig größer sind als Mikroporen (< 20 Å).

Bei Betrachtung der Kurvenverläufe in Abb. 31 ist für Pd@MIL-101 (dunkelgrüne Rauten) im Vergleich zur Isotherme von MIL-101 (hellgrüne Kreise) eine leichte Verschiebung des Anstiegs vor dem Sättigungsplateau hin zu einem geringeren Relativdruck zu erkennen, was für eine Verkleinerung der Porengröße spricht.

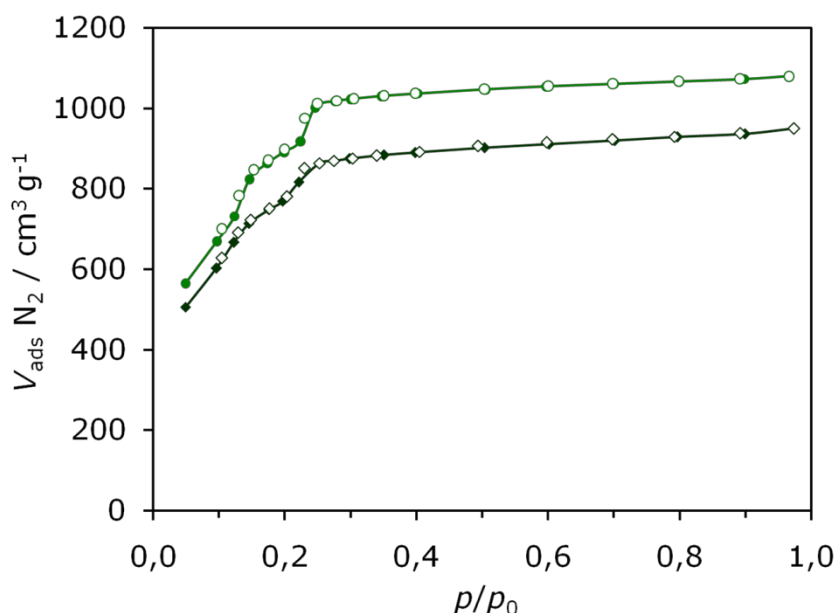


Abb. 31 Stickstoffphysisorptionsisothermen für MIL-101 (hellgrüne Kreise) und Pd@MIL-101 (1 Gew.% Pd; dunkelgrüne Rauten). Die vollen Symbole zeigen die Adsorption, die leeren die entsprechende Desorption.

Ein weiteres Anzeichen für die Einlagerung von Palladium in den Poren von MIL-101 ist der Rückgang des adsorbierten Stickstoffvolumens in der Sättigung (SVS) um ca. 14% von $1037 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für MIL-101 auf $890 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für Pd@MIL-101 mit einem theoretischen Palladiumgehalt von 1 Gew.%. Im Fall des weniger stabilen MOF-5 wurde für die mit Palladium beladene Probe ein Verlust der Adsorptionskapazität von 67% aus den aufgenommenen Stickstoffisothermen berechnet. Diese drastische Verringerung der inneren Oberfläche des Materials weist auf eine strukturelle Änderung bzw. eine teilweise Zerstörung des Porensystems hin.^[75]

Dass die hohe Stabilität von MIL-101 nach der Beladung mit Palladium-Nanopartikeln erhalten bleibt, konnte mithilfe einer Stickstoffphysisorptions-messung nachgewiesen werden. Nach mehrmonatiger Lagerung von Pd@MIL-101 an Luft wurde eine nahezu identische Isotherme gemessen.

Einfluss der Katalysatorvorbehandlung auf die Hydrierung von Styrol

Ähnlich wie für Pd@MOF-5 beschrieben,^[74] zeigt sich auch mit Pd@MIL-101 als Katalysator in der Hydrierung von Styrol eine starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs bzw. der Reaktionszeit von der jeweiligen Vorbehandlung des Katalysatorvorläufers. Die Reaktion des als Precursorverbindung verwendeten Palladiumacetylacetonats zum katalytisch aktiven Palladium kann entweder thermisch im Vakuum oder reduktiv im Wasserstoffstrom erfolgen.

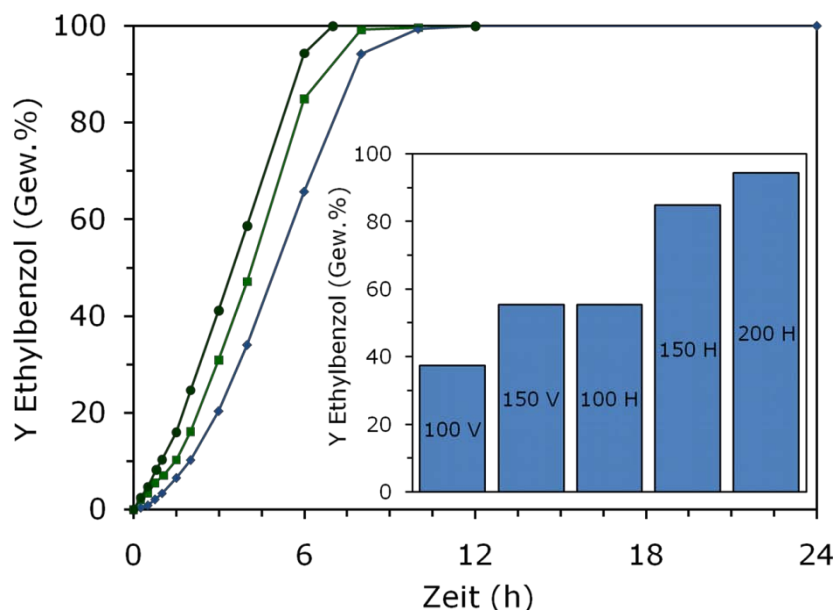


Abb. 32 Auswirkungen der Reduktionsbedingungen bei der Vorbehandlung der Katalysatoren auf den Reaktionsverlauf (dunkelgrüne Kreise = Pd@MIL-101, 200 H; hellgrüne Quadrate = Pd@MIL-101, 150 H; blaue Rauten = Pd@MOF-5, 200 H) und die Ausbeute an Ethylbenzol nach einer Reaktionszeit von 6 h (Einschub). Die Zahl im Balken gibt die Temperatur für die Reduktion im Vakuum (V) oder Wasserstoffstrom (H) an.

Der Einfluss der Katalysatorvorbehandlung auf den Reaktionsverlauf der Styrolhydrierung an Pd@MIL-101 (Pd-Gehalt 1 Gew.%) ist in Abb. 32 dargestellt. Alle Hydrierungen wurden, wie in Kapitel 3.2.2 (Seite 45) beschrieben, unter Verwendung von jeweils 50 mg des Katalysatorprecursors und 5 g Styrol (ohne zusätzliches Lösungsmittel) bei einer Temperatur von 35°C durchgeführt.

Das Balkendiagramm im Einschub von Abb. 32 zeigt die jeweilige Ausbeute an Ethylbenzol nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden für verschieden vorbehandelte Katalysatorproben. Dabei zeigen die im Wasserstoffstrom (H) reduzierten Katalysatoren eine höhere Aktivität als die bei gleicher Temperatur im Vakuum (V) vorbehandelten Proben. Zudem lässt sich die Aktivität von Pd@MIL-101 durch Erhöhung der Reduktionstemperatur weiter steigern.

Im Vergleich mit einer Pd@MOF-5-Probe, welche bei 200°C im Wasserstoffstrom vorbehandelt wurde, (Abb. 32 blaue Rauten) wird ersichtlich, dass Pd@MIL-101 schon bei einer Reduktionstemperatur von 150°C (hellgrüne Rauten) in der Lage ist, die Kinetik

der Hydrierung positiv zu beeinflussen. Eine Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 200°C (dunkelgrüne Kreise) verkürzt die Reaktionszeit von acht auf etwa sechs Stunden.

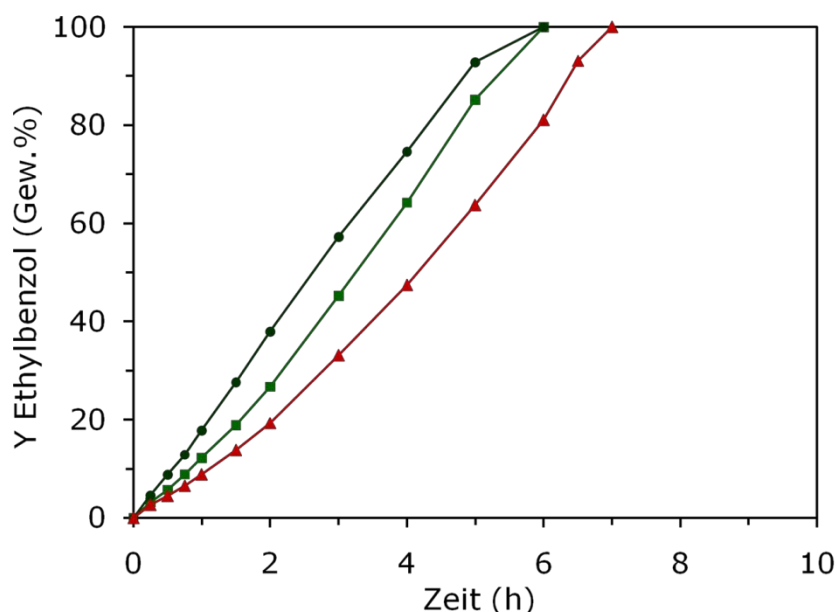


Abb. 33 Auswirkungen der Reduktionszeit bei der Reduktion des Katalysatorprecursors im Wasserstoffstrom auf das kinetische Profil der Styrolhydrierung (dunkelgrüne Kreise = 2h; hellgrüne Quadrate = 0,5h; rote Dreiecke = 4 Tage vor der Reaktion reduziert danach an Luft gelagert).

Neben der Reduktionsmethode und -temperatur wurden auch die Auswirkungen der Reduktionszeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Styrolhydrierung untersucht (Abb. 33). Dabei zeigt eine Verlängerung der Reduktionszeit von einer halben Stunde (hellgrüne Kurve) auf zwei Stunden (dunkelgrüne Kurve) lediglich einen Einfluss auf die Anfangsgeschwindigkeit, nicht aber auf den nahezu quantitativen Umsatz nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden. Bei der Verwendung von nicht direkt vor der Reaktion reduzierten Katalysatorproben (hier: Lagerung der Probe vier Tage an Luft bis zum Einsatz) kann nach sechs Stunden lediglich ein Umsatz von ca. 80 Gew.% Styrol beobachtet werden (rote Kurve). Zusätzlich verstärkt sich der S-förmige Kurvenverlauf, der andeutungsweise auch schon bei der 0,5 h reduzierten Probe erkennbar ist.

Während der Reduktion im Wasserstoffstrom wird die Katalysatoroberfläche gleichzeitig voraktiviert. Je länger die Katalysatorprobe dem Wasserstoff ausgesetzt ist, desto schneller ist die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass bei längerem Kontakt mit dem Wasserstoffstrom, zum einen mehr Wasserstoff an der Katalysatoroberflächen chemisorbiert bzw. an den Palladiumteilchen dissoziiert werden kann. Andererseits kann Wasserstoff zusätzlich im Metallgitter der Palladiumpartikel physisorbiert werden. Denkbar ist auch ein bei Trägerkatalysatoren häufig beobachtetes Phänomen, ein so genannter *Spillover*-Effekt von Wasserstoff, der bereits für verschiedene Zn-haltige MOFs beobachtet wurde.^[36, 75, 83] Dabei dissoziiert der molekulare Wasserstoff an meist Übergangs-, aber auch Edelmetall-Partikeln zu atomaren Teilchen. Diese können dann durch Diffusion auf das poröse Trägermaterial übertragen werden und so Platz schaffen für die Dissoziation nachkommender Wasserstoffmoleküle. Bei Zugabe von Styrol ist am Katalysator bereits so viel

dissoziierter Wasserstoff vorhanden, dass sobald das erste Eduktmolekül das katalytisch aktive Zentrum erreicht, dieses sofort umgesetzt werden kann.

Im Fall der roten Kurve (Abb. 33) wurde der Katalysator vier Tage zuvor reduziert und dann an Luft gelagert. Nach Evakuieren der Reaktionsapparatur kam er nur sehr kurz beim Füllen des Gasballons in Berührung mit Wasserstoff. Nach Zugabe des Eduktes muss der Wasserstoff erst durch die flüssige Phase, dann durch das Porensystem des Katalysators zum katalytisch wirksamen Zentrum diffundieren, was die Anfangsgeschwindigkeit verringert.

Für die folgenden katalytischen Untersuchungen mit Pd@MIL-101 als Katalysator wurden, wenn nicht anders beschrieben, die Katalysatorproben direkt vor der Reaktion eine Stunde bei 200°C im Wasserstoffstrom aktiviert.

Untersuchungen zur Stofftransportlimitierung Gas/Flüssig

In einem dreiphasigen Reaktionssystem ist oftmals der Massentransport der gasförmigen Reaktionsspezies durch die flüssige Phase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Um eine Stofftransportlimitierung im System Gas/Flüssig ausschließen zu können, wurde die Hydrierung von Styrol an Pd@MIL-101 mit verschiedenen Katalysatormengen zwischen 10 und 100 mg durchgeführt. Unterliegt die Reaktion keiner Stofftransportlimitierung im System Gas/Flüssig, nimmt die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion proportional mit der Katalysatoreinwaage zu.

Für die Untersuchungen wurde Pd@MIL-101 mit einem Pd-Gehalt von 1 Gew.% verwendet. Die imprägnierte und anschließend bei 200°C im Wasserstoffstrom reduzierte Probe wies ein Porenvolumen V_p von $1,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und ein SVS von $650 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf. Alle Hydrierungen wurden unter Verwendung von jeweils 5 g Styrol ohne zusätzliches Lösungsmittel bei einer Temperatur von 35°C durchgeführt.

Der Katalysator wurde dafür eine Stunde bei 200°C im Wasserstoffstrom aktiviert. Die Reaktionen wurden wie in Kapitel 3.2.2 (Seite 45) beschrieben durchgeführt und die kinetischen Reaktionsprofile aufgezeichnet. Der lineare Anstieg im vorderen Bereich der Kurve ergab die jeweilige Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion in $\text{Gew.}\% \text{ h}^{-1}$. In Abb. 34 wurden diese gegen die jeweils eingesetzten Katalysatormengen aufgetragen. Die Auftragung ergibt einen linear ansteigenden Bereich zwischen 10 und 50 mg Katalysatoreinwaage. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion verringert sich dann für eine Katalysatormenge von 100 mg. Für den Bereich bis zu einer Katalysatoreinwaage von 50 mg kann somit eine Limitierung des Stofftransports zwischen Gas- und Flüssigphase ausgeschlossen werden.

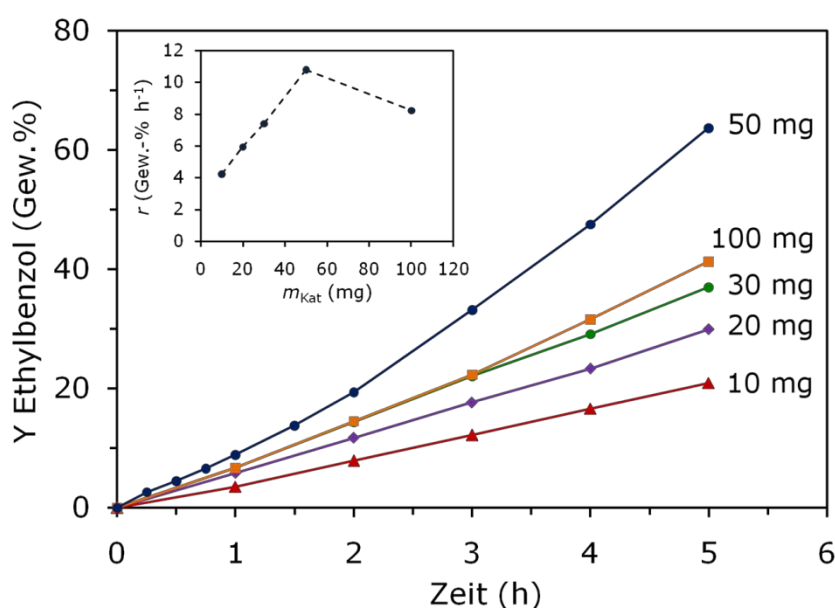


Abb. 34 Vergleich der Anfangsgeschwindigkeiten r der Styrolhydrierung an Pd@MIL-101 bei verschiedenen Katalysatoreinwaagen m_{Kat} .

Filtrationstest zur Überprüfung der Heterogenität der Mechanismus

Zur Untersuchung der Heterogenität des Hydriermechanismus wurde ein Filtrationstest exemplarisch mit dem System MIL-101 durchgeführt. Dafür wurde die Hydrierung wie gewohnt gestartet und beobachtet. Nach ca. drei Stunden wurde die Reaktionsmischung vom Katalysator abgetrennt und in eine zweite Reaktionsapparatur mit analogem Aufbau überführt. Der Filtrationstest wurde, wie in Kapitel 3.2.2 (Seite 45) beschrieben, unter Verwendung von 50 mg des Katalysatorprecursors und 5 g Styrol (ohne zusätzliches Lösungsmittel) bei einer Temperatur von 35°C durchgeführt. Nach ca. drei Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung über eine Spritze mit Spritzenfilter vom Katalysator getrennt, in eine zweite baugleiche Apparatur überführt und der Reaktionsverlauf für weitere 21 Stunden überwacht.

Abb. 35 zeigt den Reaktionsverlauf einer zuvor durchgeführten Katalyse (durchgezogene Linie) und im Vergleich dazu die Ausbeute an Ethylbenzol nach dem Filtrationstest (gestrichelte Linie). Nach der Filtration des Katalysators konnte keine weitere Umsetzung von Styrol detektiert werden.

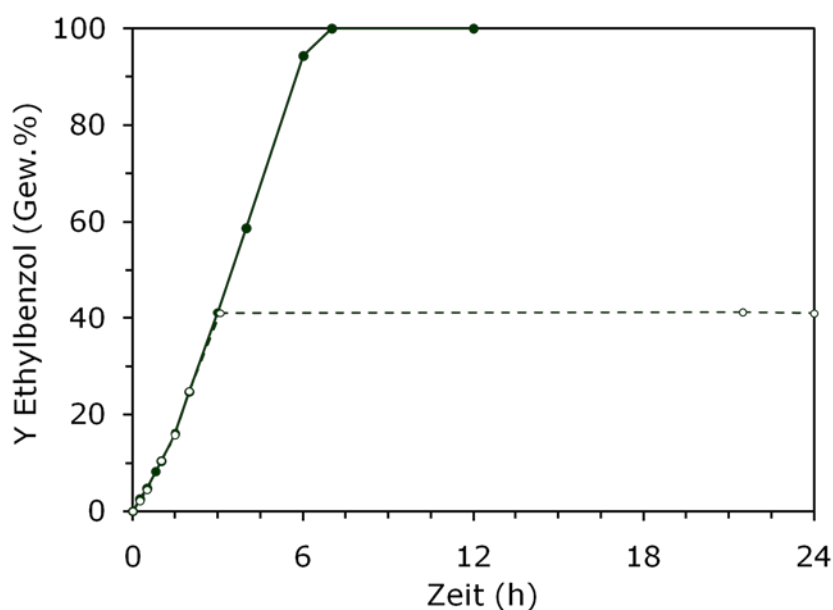


Abb. 35 Filtrationstest für die Hydrierung von Styrol an Pd@MIL-101 (gestrichelte Linie).

Die Ergebnisse der Untersuchung sprechen dafür, dass die Hydrierung von Styrol durch Pd@MIL-101 heterogen katalysiert wird.

Erhöhung des Palladiumgehaltes

Zusätzlich zu den Proben mit einem Pd-Gehalt von 1 Gew.% wurden MIL-101-Proben mit einem höheren Palladiumgehalt von 2, 5 und 10 Gew.% hergestellt. Für diese Versuche wurde MIL-101 als Trägermaterial mit einem Porenvolumen von $1,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und einem Stickstoffvolumen in der Sättigung von $860 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ verwendet.

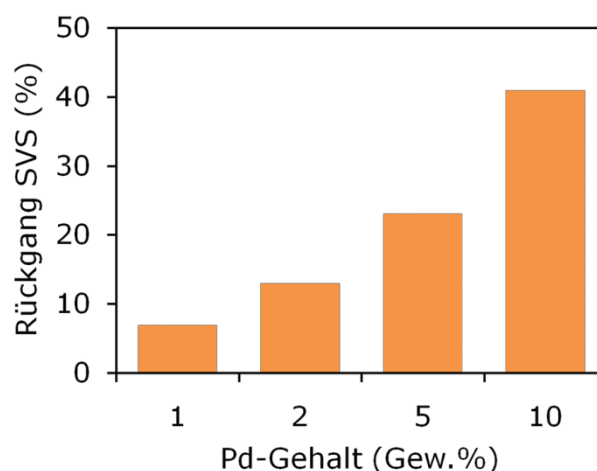


Abb. 36 Abnahme des Stickstoffvolumens in der Sättigung (SVS in %) in Abhängigkeit vom Palladiumgehalt (in Gew.%) nach der Imprägnierung mit Palladiumacetylacetonat.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, sinkt nach der Imprägnierung mit $\text{Pd}(\text{acac})_2$ das durch Stickstoffphysisorption bestimmte spezifische Porenvolumen des Materials, was auf das Einlagern der Precursorverbindung in die Poren des MOFs zurückgeführt werden kann. Wie erwartet korreliert dabei die Abnahme des Stickstoffvolumens in der Sättigung mit der Erhöhung der Precursormasse (Abb. 36). So wird bei der Beladung von MIL-101 mit $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (10 Gew.% Pd) ein Rückgang des SVS um ca. 40% beobachtet, während bei der Probe mit 2 Gew.% Pd lediglich eine Abnahme von 13% verzeichnet wird.

Neben der niedrigeren Oberflächen der imprägnierten Materialien, was beim Vergleich der aufgenommenen Isothermen durch die Höhe des Plateaus verdeutlicht wird, fällt bei genauer Betrachtung des vorderen Isothermenbereichs ($p/p_0 < 0,3$) ein weiterer Unterschied auf (Abb. 37). Die Isotherme für das Trägermaterial zeigt den typischen Verlauf mit zwei Anstiegen (hellgrüne Kurve). Den ersten Anstieg im Relativdruckbereich zwischen 0,125 und 0,15 nach einem anfänglich bis dahin konstant steigendem Verlauf und den zweiten zwischen 0,225 und etwa 0,25. Die Isothermenanstiege der beladenen Proben dagegen sind wesentlich flacher ausgebildet, wobei der erste bereits bei einer Palladiumbeladung von 1 Gew.% in die Anfangssteigung übergeht. Der Zweite wird ebenfalls immer flacher und ist für die mit 10 Gew.%-beladene Probe nur noch schwach erkennbar. Mit zunehmender Beladung kann zudem eine Verschiebung der Isothermenanstiege hin zu kleineren Relativdruckbereichen beobachtet werden. Dieser Effekt weist auf eine Verkleinerung der Mesoporen hin, welche ein Beweis für die Einlagerung von Palladiumacetylacetonat in den Poren ist.

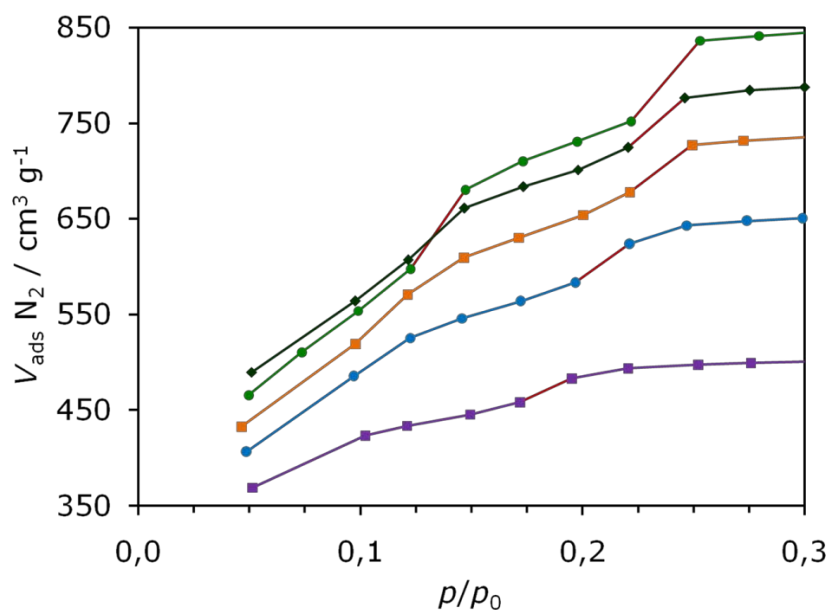


Abb. 37 Anstiege der N₂-Adsorptionsisothermen für MIL-101 (hellgrüne Kreise) und Pd(acac)₂@MIL-101 mit einem Pd-Gehalt von 1 (dunkelgrüne Rauten), 2 (orangefarbene Quadrate), 5 (hellblaue Kreise) und 10 Gew.% (violette Quadrate).

Beim Einsatz der Probe mit einem Pd-Gehalt von 2 Gew.% in der Hydrierung von Styrol lässt sich bei gleicher Katalysatorvorbehandlung eine höhere Gesamtreaktionsgeschwindigkeit erreichen (Abb. 38). Die Reaktion ist bereits nach weniger als sechs Stunden beendet (hellgrüne Kurve), während der vollständige Umsatz mit Pd@MIL-101 (1 Gew.% Pd, dunkelgrüne Kurve) nach sieben Stunden erreicht wird.

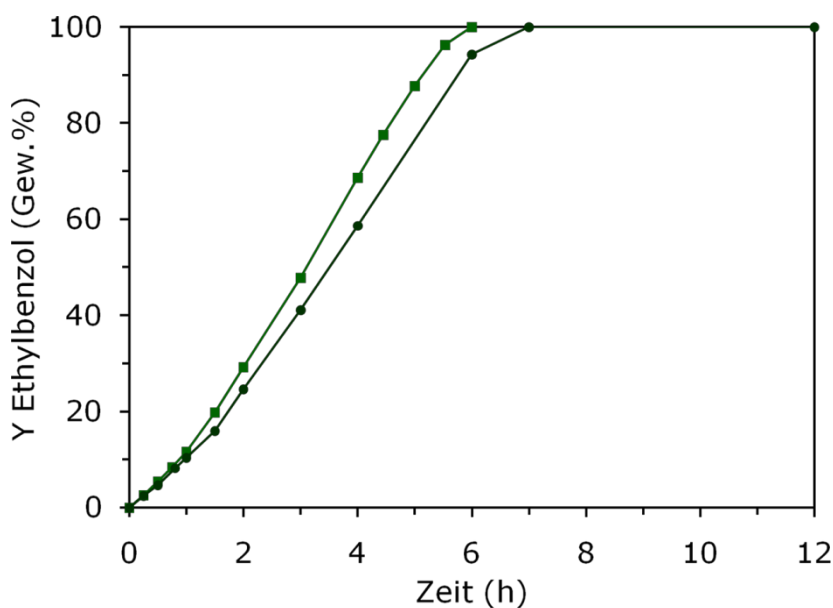


Abb. 38 Reaktionsverlauf der Hydrierung von Styrol an Pd@MIL-101 mit einem Pd-Gehalt von 1 Gew.% (dunkelgrüne Kreise) und 2 Gew.% (hellgrüne Quadrate).

Die mit einem höheren Pd-Gehalt als 2 Gew.% hergestellten Proben sollten ebenfalls in der Styrolhydrierung getestet werden. Dies war jedoch nicht möglich, da sich die Proben während des Reduktionsprozesses spontan entzündeten. Bei dem mit 5 Gew.% Palladium beladenen Material wurde dieser Vorgang während der Temperaturerhöhung auf 200°C beobachtet. Die Proben mit 10 Gew.% entzündeten sich bereits beim Kontakt mit Wasserstoff. Von dieser Verbindung wurde nach einer ausgedehnten Evakuierungsphase ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen. Dieses (dunkelgrüne Kurve) ist zusammen mit dem Diffraktogramm der Probe vor der Reduktion (hellgrüne Kurve) und dem aus der Kristallstruktur^[19] berechneten (schwarze Kurve) in Abb. 39 dargestellt. Das PXRD des Materials nach der Imprägnierung zeigt im Vergleich zum berechneten keine zusätzlichen Reflexe. Nach der Reduktion ist die Struktur des MIL-101-Trägers nicht mehr intakt. Auch die Kristallinität nimmt ab, was durch den stark erhöhten Untergrund ersichtlich wird. Die neuen Reflexe konnten allerdings auch keiner anderen in der Datenbank hinterlegten Verbindung zugeordnet werden.

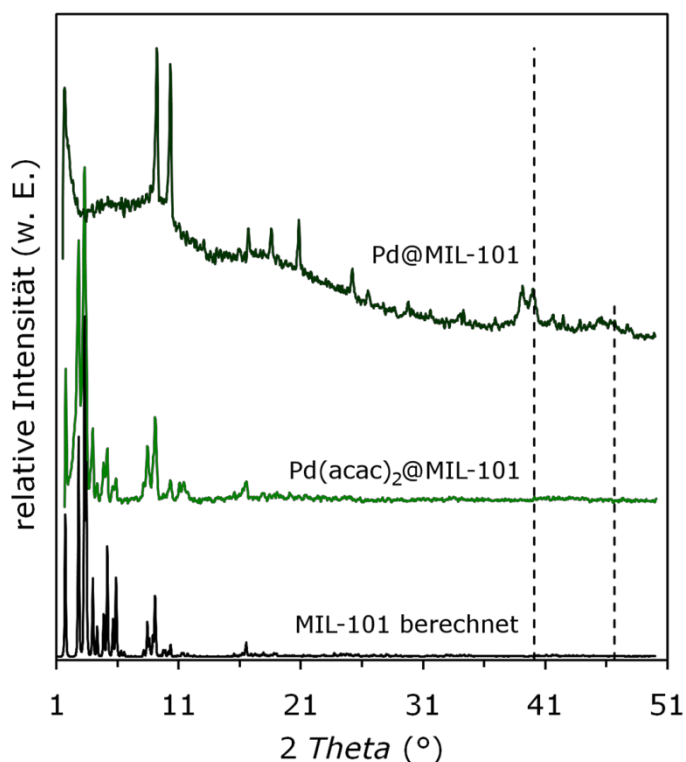


Abb. 39 Röntgenpulverdiffraktogramme von MIL-101 aus der Kristallstruktur berechnet (schwarz), Pd(acac)₂@MIL-101 (10 Gew.% Pd, hellgrün) und der Probe nach der Reduktion (dunkelgrün). Die gestrichelten Linien stellen die Positionen der ersten zwei Reflexe von kristallinem Palladium dar.

Obwohl die röntgenographische Messung eine eindeutige Änderung der Struktur und zusätzlich die Abnahme der Kristallinität zeigt, weist das Material dennoch weiterhin eine sehr hohe Porosität auf, wie aus der Messung der Stickstoffphysisorption ersichtlich ist. Allerdings weist die in Abb. 40 dargestellte Adsorptionsisotherme (auf die Darstellung der Desorption wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet) des veränderten Materials (dunkelgrüne Kurve) im Vergleich zu der von Pd(acac)₂@MIL-101 (hellgrüne

Kurve) keinen zusätzlichen Anstieg mehr auf. Das spricht für ein weniger definiertes Porensystem mit einer breiteren Porenradienverteilung.

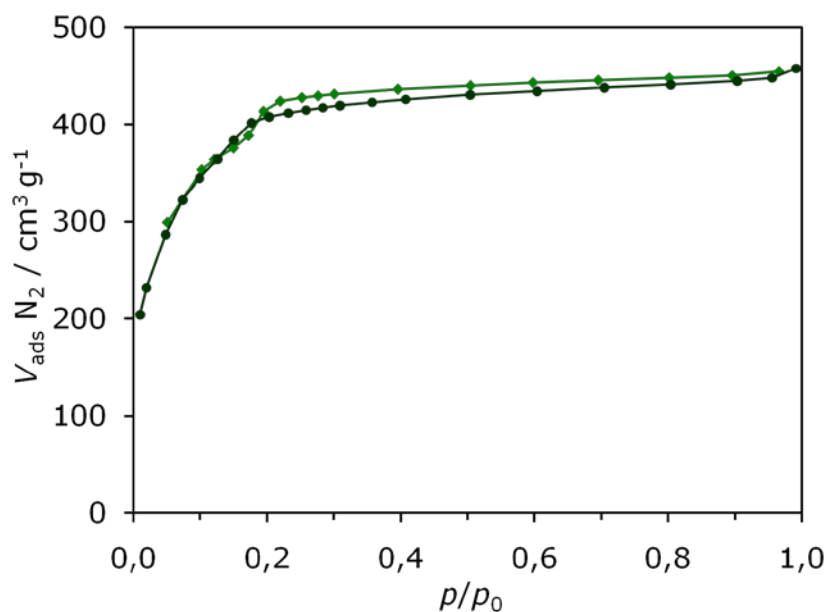


Abb. 40 Stickstoffphysisorptionsisotherme von Pd(acac)₂@MIL-101 (hellgrüne Rauten) mit einem Pd-Gehalt von 10 Gew.% und des Materials nach der Reduktion (dunkelgrüne Kreise).

Generell ist beim Umgang mit Proben mit einem Pd-Gehalt größer als 5 Gew.% größte Vorsicht anzuraten. Selbst bei langer Evakuierungszeit (über Nacht) nach der Reduktion, kommt es häufig vor, dass sie sich dennoch bei Kontakt mit Sauerstoff oder beim anschließenden Ausheizen bei Temperaturen von 150°C spontan entzünden.

Pd@MIL-101 im Vergleich mit Trägermaterialien auf Kohlebasis

Die hohe Aktivität von Pd@MIL-101 in der katalytischen Hydrierung von Styrol wird ersichtlich, wenn man zum Vergleich kommerziell verwendete Hydrierkatalysatoren, wie Pd@Kohle heranzieht. Zum Erzielen vergleichbarer Ergebnisse wurden drei Katalysatoren (Pd@MIL-101, Pd@C und Pd@Norit A) unter gleichen reduktiven Bedingungen vorbehandelt und Katalysatoren mit einem Palladiumgehalt von 1 Gew.% verwendet. Die Hydrierungen wurden (Kapitel 3.2.2 Seite 45) mit 50 mg des Katalysatorprecursors und 5 g Styrol (ohne zusätzliches Lösungsmittel) bei einer Temperatur von 35°C durchgeführt.

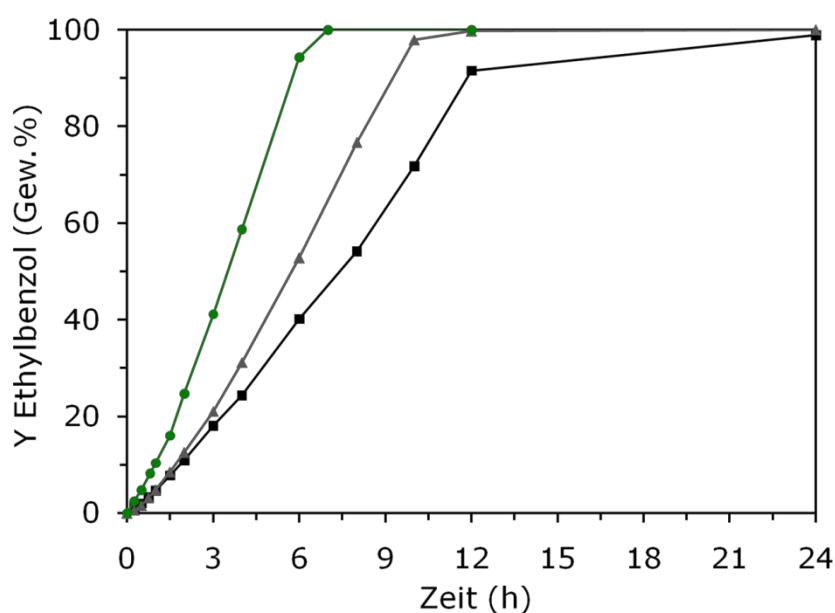


Abb. 41 Kinetischer Reaktionsverlauf der Hydrierung von Styrol an Pd@MIL-101 (dunkelgrüne Kreise), Pd@Norit A (graue Dreiecke) und Pd@C (schwarze Quadrate).

Die Verwendung von Pd@MIL-101 als Katalysator (dunkelgrüne Kurve) führt nach etwa sieben Stunden zum vollständigen Umsatz von Styrol. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wird zu diesem Zeitpunkt beim Einsatz von Pd@Norit A etwa 80 Gew.% Ausbeute an Ethylbenzol erreicht, während es mit Pd@C weniger als 60 Gew.% sind (Abb. 41).

Pd@MIL-101 zeigt für die in dieser Arbeit getesteten Materialien die höchste Aktivität in der Hydrierung von Styrol.

Der Vorteil der großen Poren und deren Eingänge von Pd@MIL-101 zeigt sich auch bei der Hydrierung von Cycloocten. Generell werden zyklische Doppelbindungen, wie im Fall von Cycloocten, wesentlich langsamer hydriert als terminale. Das wird auch sofort beim Vergleich der Gesamtreaktionszeiten ersichtlich. Bei der Hydrierung von Styrol können mit Pd@MIL-101 als Katalysator nach sieben Stunden quantitative Ausbeuten erreicht werden (Abb. 41). Unter gleichen Reaktionsbedingungen und bei Verwendung des gleichen Katalysators ist die Hydrierung von Cycloocten erst nach mehr als 30 Stunden beendet (Abb. 42).

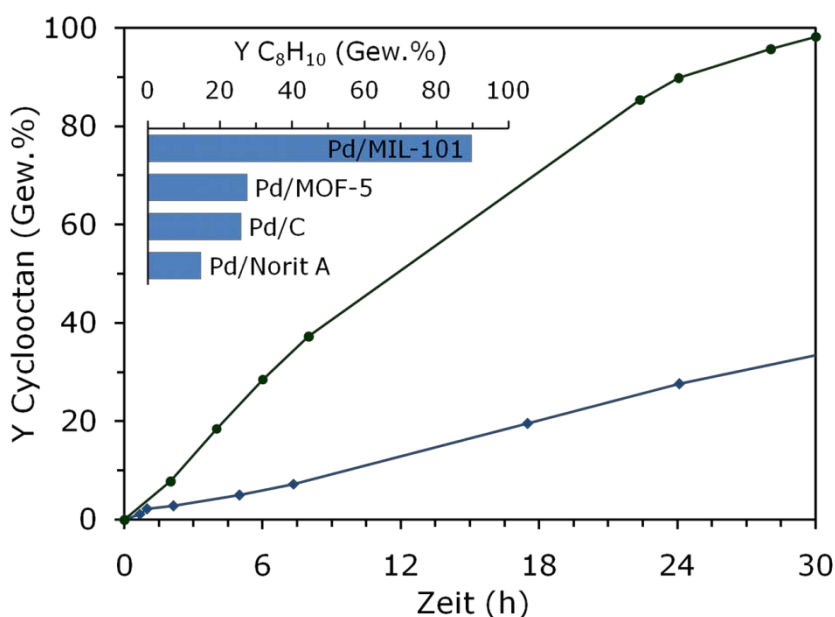


Abb. 42 Reaktionsverlauf der Hydrierung von Cyclooctan an Pd@MIL-101 (dunkelgrüne Kreise) und Pd@MOF-5 (blaue Rauten) und die Ausbeute an Cyclooctan nach 24h Reaktionszeit (Einschub).

Dennoch zeigt Pd@MIL-101 im Vergleich zu den anderen getesteten Materialien eine deutlich höhere Aktivität. Nach 24 Stunden Reaktionszeit kann eine Ausbeute von ca. 90 Gew.% erreicht werden. Mit Pd@MOF-5 und Pd@C sind im gleichen Zeitraum lediglich 25 Gew.% umgesetzt, mit Pd@Norit A sogar weniger als 15 Gew.%.

Es liegt die Vermutung nahe, dass in den mikroporösen Trägermaterialien die Diffusion der recht voluminösen Edukt- und Produktmoleküle stark eingeschränkt ist. In den etwas größeren Poren von MIL-101 sollte der Transport begünstigt sein.

4.3.2 Stabilität von MIL-100(Fe) unter reduktiven Bedingungen

Da aufgrund ihrer gesundheitsschädlichen Wirkung auf den menschlichen Organismus in der Industrie immer häufiger auf Chromverbindungen verzichtet wird, wurde die chromfreie Verbindung MIL-100(Fe) als Trägermaterial für Palladium getestet.

Die Verbindung wurde nach einer aus der Literatur bekannten Vorschrift, wie in Kapitel 3.1.4 (Seite 42) beschrieben, synthetisiert und anschließend mit Palladiumacetylacetonat (1 Gew.% Pd) imprägniert. Die erhaltenen Materialien wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert (Abb. 43). Die Reflexe der XRDs konnten, trotz des erhöhten Untergrunds, denen aus der Kristallstruktur^[76] berechneten zugeordnet werden.

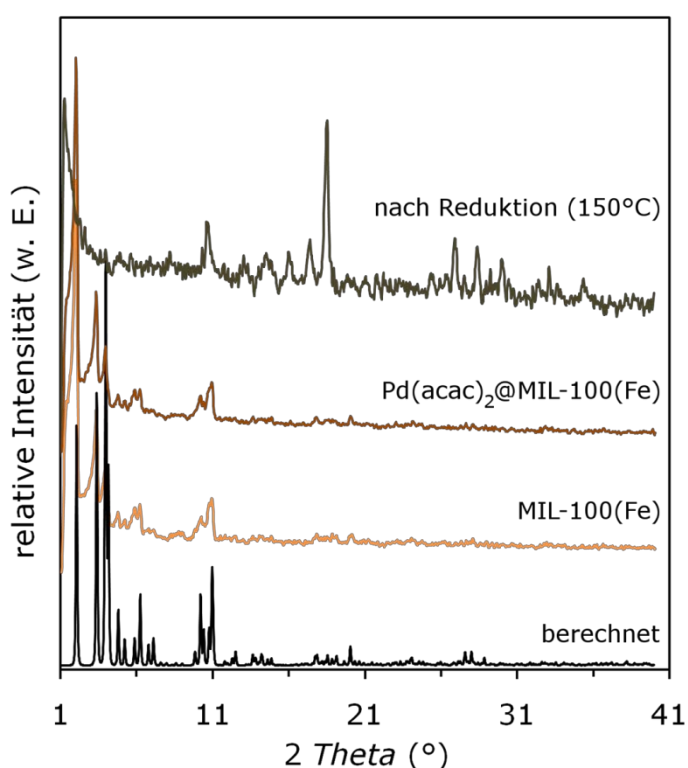


Abb. 43 Röntgenpulverdiffraktogramme von MIL-100(Fe) nach der Synthese (orange), Pd(acac)₂@MIL-100(Fe) (braun) und Pd@MIL-100(Fe) (dunkelgrau). Zum Vergleich ist das aus der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm in schwarz dargestellt.

Aus Abb. 43 wird allerdings auch ersichtlich, dass die Struktur von MIL-100(Fe) unter den gewählten Reduktionsbedingungen (150°C im Wasserstoffstrom) nicht erhalten bleibt (graue Kurve). Die Reflexe des PXRDs konnten keiner bekannten Verbindung aus der verwendeten Datenbank zugeordnet werden.

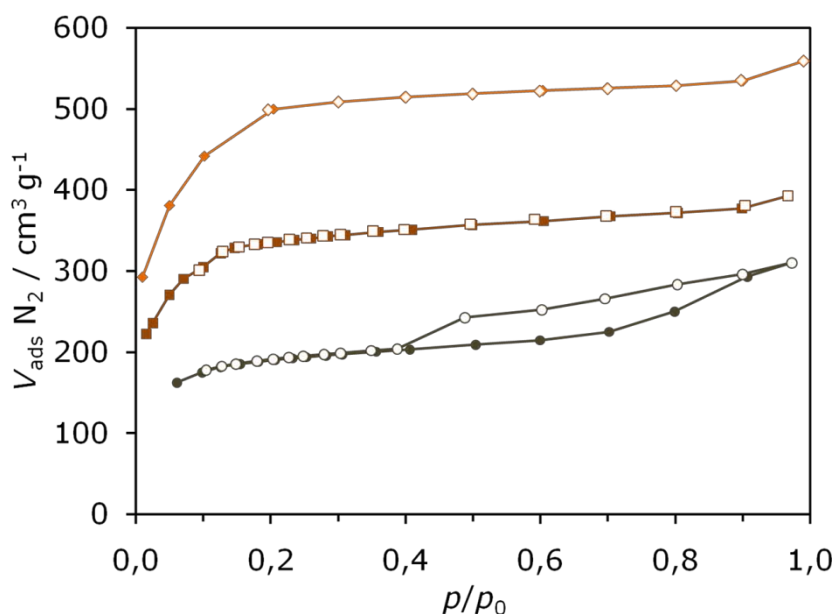


Abb. 44 N_2 -Physisorptionsisotherme von MIL-100(Fe) nach der Synthese (orangefarbene Rauten), $\text{Pd}(\text{acac})_2@MIL-100(\text{Fe})$ (braune Quadrate) und $\text{Pd}@MIL-100(\text{Fe})$ (dunkelgraue Kreise). Die Adsorption wird dabei durch volle Symbole und die dazugehörige Desorption durch leere Symbole dargestellt.

Die strukturelle Veränderung von $\text{Pd}@MIL-100(\text{Fe})$ spiegelt sich ebenfalls in der Stickstoffphysisorption wider (Abb. 44, graue Kreise). Die Isotherme der unbeladenen Probe von MIL-100(Fe) (Abb. 44, orangefarbene Rauten) hat wegen des Vorhandenseins kleiner Mesoporen ($d_p < 30\text{\AA}$) ähnlich wie im Fall von MIL-101 nicht die klassische Form des *Typ I*. Das Plateau wird erst bei einem Relativdruck von etwa 0,3 erreicht. Nach der Imprägnierung mit $\text{Pd}(\text{acac})_2$ verschiebt sich der Beginn des Plateaus zu einem kleineren p/p_0 -Wert von etwa 0,2 (Abb. 44, braune Quadrate). Der drastische Rückgang des SVS von ca. 32% spricht zusätzlich für eine teilweise Zerstörung des Netzwerks. Unter den gewählten Reduktionsbedingungen unterliegt das System einer Strukturänderung. Die Isotherme in Abb. 44 (graue Kreise) zeigt eine deutliche Hysterese, die auf eine teilweise Aufweitung der Poren hinweist. Nach IUPAC-Klassifizierung lässt sie sich am ehesten dem Hysteresetyp *H4* zuordnen (Kapitel 2.5.2, Seite 29).

Die Auswertung der Porenradienverteilung zeigt in der Adsorption eine breite Verteilung bis zu einer Porengröße von etwa 30\AA , wogegen in der Desorption ein Peak bei 35\AA sichtbar wird. Diese Beobachtung spricht dafür, dass die Hysterese keine Folge der Desorption des Stickstoffs aus Mesoporen, sondern aus kleinen Einschlüssen an der Oberfläche ist.^[107]

Trotz der strukturellen Veränderung wurde der bereits reduzierte Katalysator in der Hydrierung von Styrol getestet. Das Verhalten von $\text{Pd}(\text{acac})_2@MIL-100(\text{Fe})$ während der Katalyse wurde ebenfalls untersucht, um festzustellen, ob nicht lediglich die hohen Reduktionstemperaturen während der Vorbehandlung zur Veränderung der Struktur führen.

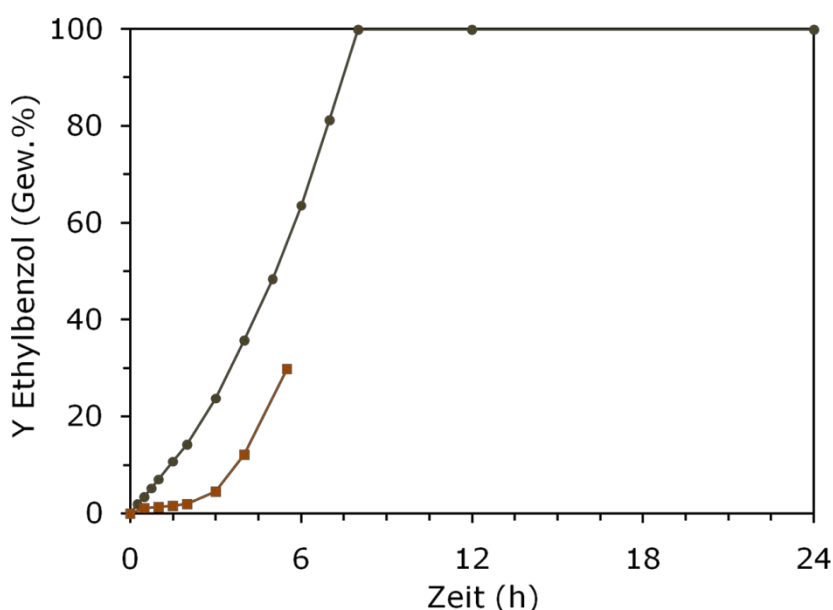


Abb. 45 Kinetisches Reaktionsprofil der Hydrierung von Styrol an Pd(acac)₂@MIL-100(Fe) (braune Quadrate) und Pd@MIL-100(Fe) (graue Kreise).

Die Reaktion wurde wie erwartet von beiden Verbindungen katalysiert (Abb. 45). Bei der Verwendung von Pd(acac)₂@MIL-100(Fe) in der Hydrierung wird in der Anfangszeit kaum Styrol umgesetzt (braune Quadrate). Erst nach einer Reaktionszeit von etwa drei Stunden steigt die Ausbeute an Ethylbenzol. Der anfänglich flache Reaktionsverlauf deutet darauf hin, dass der Wasserstoff zuerst die Precursorverbindung Pd(acac)₂ zu Palladium umsetzt und erst im Anschluss an die Doppelbindung von Styrol addiert. Im weiteren nähert sich der Verlauf der Kurve dem Reaktionsprofil der Hydrierung an, die mit dem bereits reduzierten Katalysator (graue Kreise) durchgeführt wurde.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme beider Katalysatoren zeigten nach dem Einsatz in der Hydrierung die gleichen Reflexe wie das in Abb. 43 (dunkelgraue Kurve) dargestellte Pd@MIL-100(Fe) nach der Reduktion im Wasserstoffstrom bei 150°C.

Aufgrund der geringen Stabilität von MIL-100(Fe) während der reduktiven Vorbehandlung und der Hydrierung von Styrol wurden keine weiteren Untersuchungen mit dieser Verbindung durchgeführt.

4.3.3 HKUST-1 als Trägermaterial

Die als HKUST-1 bzw. auch unter dem Namen $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bekannte Verbindung ist, wie auch die beiden zuvor besprochenen, stabil gegenüber Luftfeuchtigkeit. Diese Tatsache und die Existenz von zwei freien Koordinationstellen am Metallsauerstoffcluster (im aktivierten Zustand) machen das Material attraktiv für den Einsatz als Katalysator in einer Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen. So wurde $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ vor allem in den letzten zwei Jahren mehr oder weniger erfolgreich z.B. in der Cyanosilylierung von Benzaldehyd,^[56] für die Isomerisierung von Terpendervaten,^[77] in der Claisen-Schmidt-Kondensationsreaktion von Benzaldehyd mit Acetophenon,^[131] bei der *N*-Methylierung von primären aromatischen Aminen,^[132] bei der Epoxidöffnung von Styroloxid^[133] und in der Hydrierung von Styrol mit Hydrazin^[134] als Katalysator verwendet. Im Folgenden wird die Möglichkeit diskutiert, HKUST-1 als Trägermaterial für Edelmetall-Partikel einzusetzen.

Die solvothermale Synthese des Trägermaterials wurde wie in Kapitel 3.1.1 (Seite 41) beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde HKUST-1 mit einer Lösung aus Palladiumacetylacetonat in Dichlormethan imprägniert.

Die Pulverdiffraktogramme der synthetisierten und imprägnierten Verbindungen sind in Abb. 46 dargestellt. Im Vergleich mit dem aus der Literatur berechneten XRD (schwarze Kurve, aktiviertes HKUST-1) stellt man fest, dass die Reflexlagen aller hergestellten Verbindungen übereinstimmen. Die XRDs unterscheiden sich durch die Intensitäten einzelner Reflexe und durch einen zunehmenden Untergrund. Wie bereits bei *Schlichte* und Mitarbeitern beschrieben,^[56] variieren die Reflexintensitäten in Abhängigkeit vom Wassergehalt des verwendeten $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. Nach dem Einlagern von Molekülen bzw. Partikeln in porösen Materialien wird in den Pulverdiffraktogrammen oftmals eine Veränderung der Reflexintensitäten beobachtet.^[19, 57] Das PXRD von Pd@HKUST-1 (Abb. 46, türkisfarbene Kurve) zeigt ebenfalls Unterschiede in den Reflexintensitäten im Vergleich zu dem aus der Kristallstruktur des lösungsmittelfreien HKUST-1 berechneten (schwarz).

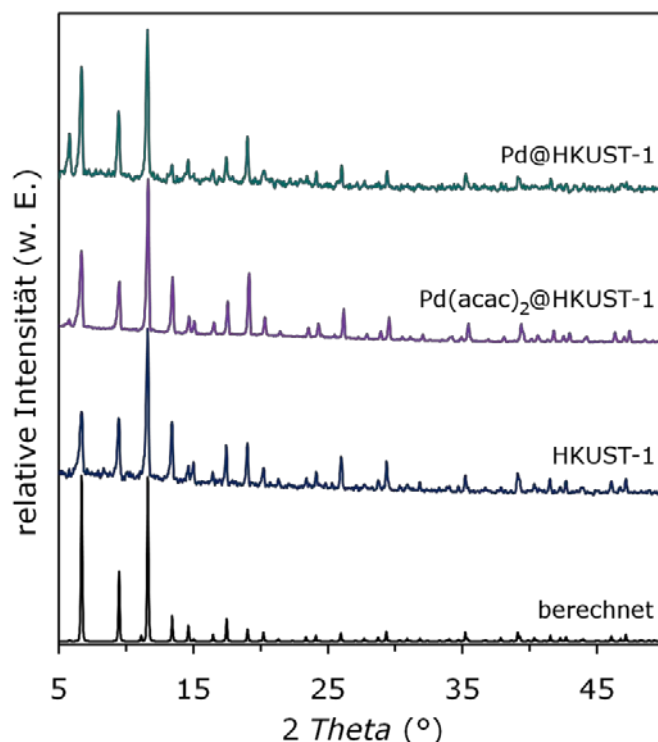


Abb. 46 Röntgenpulverdiffraktogramme von HKUST-1 nach der Synthese (blau), Pd(acac)₂@HKUST-1 (violett) und Pd@HKUST-1 (türkis). Zum Vergleich ist das aus der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm des lösungsmittelfreien HKUST-1 in schwarz dargestellt.

Auch die Stickstoffphysisorptionseigenschaften ändern sich durch das Einbringen von Pd(acac)₂ in die Struktur von HKUST-1 (Abb. 47). Das SVS sinkt nach dem Imprägnieren um 27% von 405 cm³ g⁻¹ (dunkelblaue Rauten) auf 295 cm³ g⁻¹ (violette Quadrate). Nach der Reduktion der Precursorverbindung zu Pd@HKUST-1 bei 100°C im Vakuum geht die Porosität um weitere 18% zurück. Zusätzlich zeigt die Isotherme eine *H4-Typ* Hysterese, welche auch hier vermutlich von einem Artefakt verursacht wird und nicht von einer mesoporösen Porenstruktur herrührt.

Bei höheren Reduktionstemperaturen von 200°C und Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel wird, wie bereits erwartet, neben der Umsetzung von Pd(acac)₂ auch das kupfer(II)haltige MOF zu elementarem Kupfer reduziert. Diese Reaktion lässt sich auch optisch verfolgen: Das anfänglich blau-grüne Pulver verfärbt sich bereits innerhalb der ersten 15 Minuten nach Wasserstoffzugabe schwarz. Einige der Reflexe des XRDs nach der Reduktion stimmen eindeutig mit den Reflexlagen von elementarem Kupfer überein. Zusätzliche Reflexe im 2θ -Bereich kleiner 30° konnten keiner bekannten Verbindung aus der Datenbank zugeordnet werden. Es ist aber davon auszugehen, dass es sich dabei um Folgeprodukte des Linkers handelt. Die Porosität der mit Wasserstoff behandelten Verbindung ist nur noch sehr gering bzw. im Vergleich zur Ausgangsverbindung nicht mehr vorhanden (Abb. 47). Eine Verringerung der Reduktionstemperatur auf 100°C hat zwar ebenfalls eine Farbveränderung hin zu grau-blau zur Folge, das PXRD der erhaltenen Verbindung zeigt aber keine Reflexe, die auf elementares Kupfer hindeuten. Das XRD stimmt immer noch mit dem des unbehandelten Materials überein, auch die Porosität bleibt erhalten.

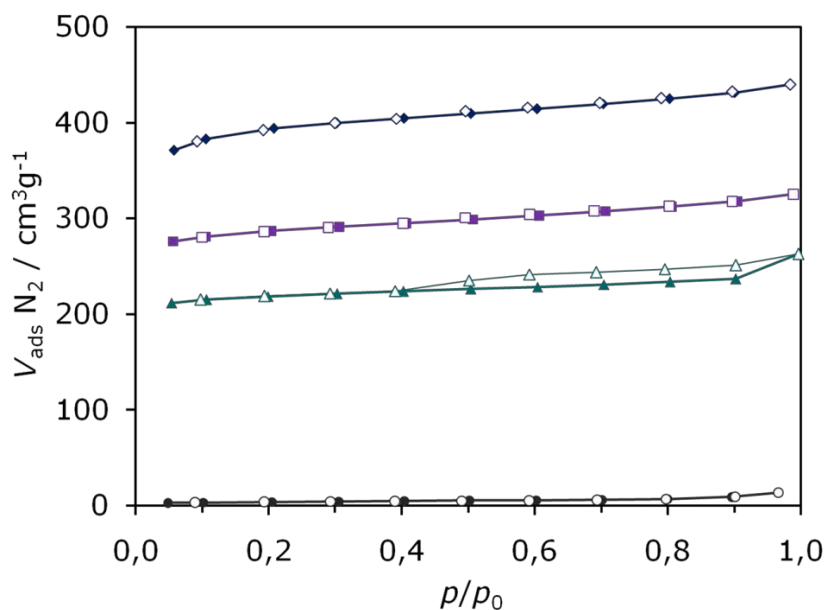


Abb. 47 Stickstoffphysisorptionsisothermen von HKUST-1 (dunkelblaue Rauten) nach der Synthese, $\text{Pd}(\text{acac})_2 @ \text{HKUST-1}$ (violette Quadrate) und $\text{Pd} @ \text{HKUST-1}$ nach der Reduktion bei 100°C im Vakuum (türkiserbene Dreiecke) bzw. bei 200°C im Wasserstoffstrom (dunkelgraue Kreise).

Die bei 100°C im Vakuum bzw. Wasserstoffstrom vorbehandelten Katalysatoren wurden in der Hydrierung von Styrol getestet. Für beide Proben konnten nur sehr geringe Ausbeuten bis zu ca. 7 Gew.% Ethylbenzol nach einer Reaktionszeit von 30 Stunden beobachtet werden. Die Charakterisierung der Materialien nach der Reaktion zeigte keine Veränderung der Struktur und nur geringe Unterschiede in der Porosität.

Aufgrund der geringen Aktivität der Verbindung in der Hydrierungsreaktion von Styrol wurden mit $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

4.3.4 $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ als Trägermaterial

Die flexible Gerüstverbindung $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ wurde bereits 2007 erfolgreich zur kinetischen Trennung von Hexanisomeren als Festbett-Adsorbens eingesetzt.^[135] Das Material bietet, im Gegensatz zu den zuvor in dieser Arbeit untersuchten MOFs, zwei verschieden große Kanäle (eine umfassende Strukturbeschreibung findet sich auf Seite 25), die es ermöglichen das lineare Molekül *n*-Hexan von den verzweigten Verbindungen 3-Methylpentan und 2,2-Dimethylbutan zu trennen. Diese Erkenntnisse lassen vermuten, dass sich das Material ebenfalls für eine größenselektive Hydrierung eignet.

Als Metallprecursorverbindung wurde wie für die bereits vorgestellten Materialien Palladiumacetylacetonat gewählt, obwohl die aus der Kristallstruktur^[136] berechneten Molekülabbmessungen ($8,4\text{\AA} \times 10,4\text{\AA}$ unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien) die Dimensionen der Kanäle von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ ($7,5\text{\AA} \times 7,5\text{\AA}$) überschreiten. Dennoch sollte die Adsorption der Verbindung, aufgrund der sehr flexiblen Struktur des Trägermaterials, die bei Adsorption verschiedener Moleküle eine Porenaufweitung zur Folge hat,^[80] möglich sein.

Die Synthese des Trägermaterials wurde wie in Kapitel 3.1.8 (Seite 43) beschrieben durchgeführt. Nach dem Aktivieren der Verbindung im Vakuum bei 120°C wurde sie mit einer Lösung aus Palladiumacetylacetonat in Dichlormethan imprägniert. Die anschließende Reduktion zu $\text{Pd}@\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ erfolgte bei 150°C im Wasserstoffstrom.

Die Reflexe des XRDs (Abb. 48) von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (gelbe Kurve) stimmen mit den aus der Kristallstruktur^[80] berechneten (schwarze Kurve) überein. Wie bereits erwähnt handelt es sich bei der Verbindung um ein sehr flexibles MOF, das in Abhängigkeit der adsorbierten Moleküle in der Lage ist, die Kanäle aufzuweiten. Das hat eine Verschiebung der Reflexe in Richtung kleinerer 2θ -Werte zur Folge. Dieser Effekt zeigt sich ebenfalls nach der Imprägnierung mit Palladiumacetylacetonat. Die Reflexe des Materials vor der Reduktion (rote Kurve) lassen sich trotz des erhöhten Untergrunds noch mit guter Übereinstimmung denen aus der Kristallstruktur berechneten (schwarze Kurve) zuordnen. Die Auswertung des XRDs von $\text{Pd}@\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (dunkelrote Kurve) gestaltet sich da etwas schwieriger. Die ersten beiden Reflexe weisen eine ähnliche Verschiebung auf wie die der Precursorverbindung (gelbe Kurve). Dafür wird bei etwa $9,9^\circ$ ein zusätzlicher Reflex sichtbar. *Dybtsev et al.* beschreiben nach der Adsorption von Benzol ebenfalls ein anderes Reflexmuster und die Beobachtung eines Reflexes bei $10,3^\circ$.^[80] Kleinere Reflexe verschwinden im stark erhöhten Untergrund. Dieser könnte ein Hinweis auf eine zumindest zum Teil kollabierte Netzwerkstruktur des Trägermaterials sein. Es kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Palladiumpartikel außerhalb der Poren absetzen.

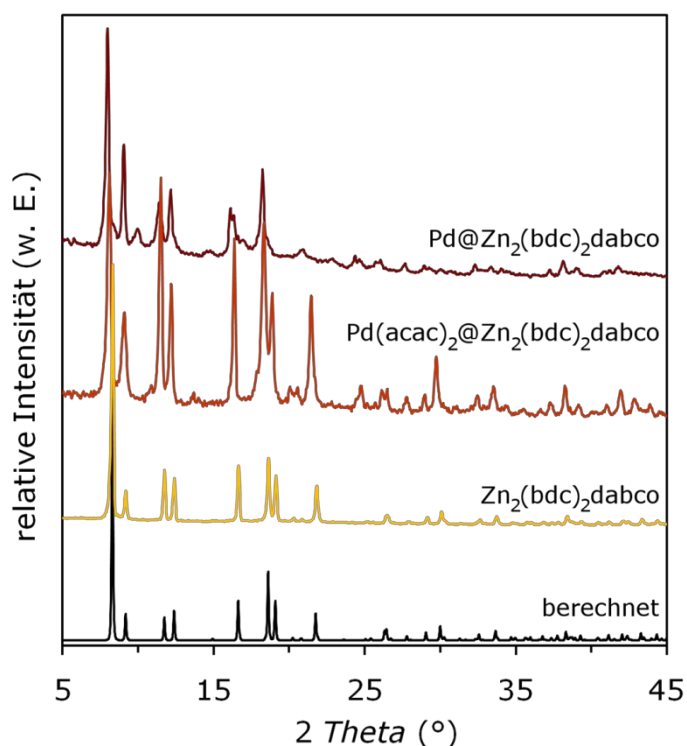


Abb. 48 Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ nach der Synthese (gelb), $\text{Pd}(\text{acac})_2@ \text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (rot) und $\text{Pd}@ \text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (dunkelrot). Zum Vergleich ist das aus der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm der lösungsmittelhaltigen Verbindung in schwarz dargestellt.

Die Stickstoffphysisorptionsmessungen (Abb. 49) sprechen ebenfalls für eine strukturelle Veränderung des Trägermaterials. Nach dem Einlagern von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ sinkt das SVS um 12% von etwa $490 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für das Trägermaterial (gelbe Rauten) auf $432 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ im Falle der Precursorverbindung (rote Quadrate). Diese Verringerung der Oberfläche kann mit dem Einlagern der Palladiumverbindung in Zusammenhang gebracht werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, wie bereits erwähnt, dass die Precursorverbindung die Kanäle nicht passieren kann und somit die Kanaleingänge blockiert, was ebenfalls zu einer Erniedrigung der Porosität führt. Es wird keine Änderung der Isothermenform beobachtet, beide entsprechen dem *Typ-I* (mikroporöse Materialien) und zeigen ein ausgeprägtes Plateau über fast den kompletten gemessenen Relativdruckbereich. Im Anschluss an die reduktive Behandlung im Wasserstoffstrom geht die Porosität des Materials weiter zurück. Auch für $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ zeigt sich eine Abhängigkeit der Porosität von der Reduktionstemperatur. Im Vergleich zum reinen Trägermaterial wird bei einer Reduktionstemperatur von 120°C ein Rückgang des SVS um 65% auf $153 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ verzeichnet (dunkelrote Kurve).

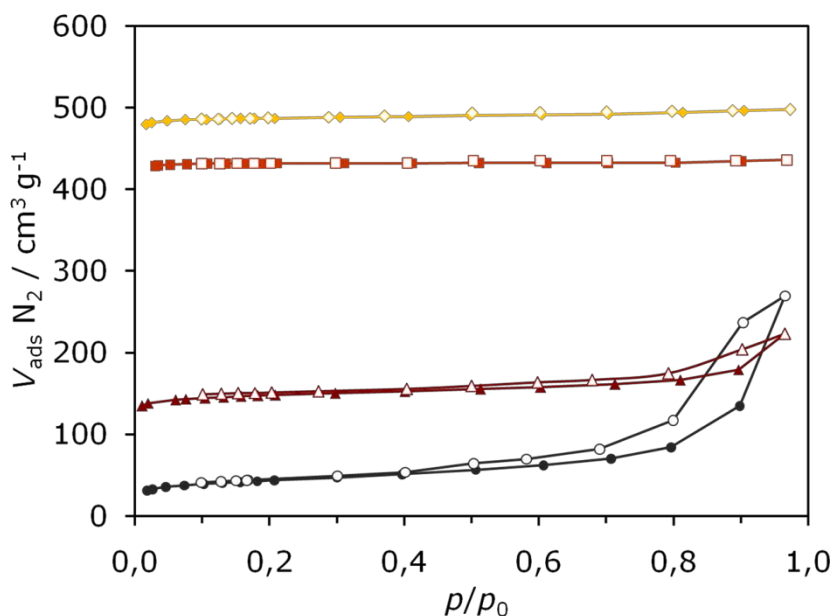


Abb. 49 Stickstoffphysisorptionsisothermen von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (gelbe Rauten), $\text{Pd}(\text{acac})_2@ \text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (rote Quadrate) und $\text{Pd}@ \text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ nach der Reduktion im Wasserstoffstrom bei 120°C (dunkelrote Dreiecke) bzw. bei 150°C (dunkelgraue Kreise).

Die Isotherme zeigt zusätzlich eine Abweichung vom *Typ-I*, ab einem Relativdruck von etwa 0,5 ist eine schwache Hysterese erkennbar. Bei höheren Reduktionstemperaturen (hier 150°C) verringert sich das SVS sogar um 88% auf lediglich 52 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$, wobei die Isotherme über den mittleren p/p_0 -Bereich einen schwachen, aber konstanten Anstieg aufweist, der letztlich nach einem sehr steilen Anstieg seinen Endpunkt bei 270 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (dunkelgraue Kreise) hat. Die Form der Isotherme, genau wie die der Hysterese, weist auf eine breite Porenradienverteilung im Bereich von Mesoporen hin, was durch das Heranwachsen der Palladiumpartikel bei höheren Temperaturen verursacht worden sein könnte. Durch das Zusammensintern der Palladiumpartikel können die doch sehr kleinen Kanäle von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ „gesprengt“ oder aufgeweitet und somit größere Hohlräume erzeugt werden.

Die Aktivität des bei 120°C im Wasserstoffstrom reduzierten Materials wurde anschließend in der Hydrierung von Styrol getestet. Abb. 50 zeigt das Styrol bei der Verwendung von $\text{Pd}@ \text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (dunkelrote Kurve) als Katalysator wesentlich langsamer umgesetzt wird als mit $\text{Pd}@ \text{MIL-101}$ (dunkelgrüne Kurve). Allerdings muss auch berücksichtigt werden, dass die Reduktionstemperatur für das zinkhaltige System mit 120°C geringer ist als für die chromhaltige Katalysatorverbindung.

Zur Untersuchung einer größenselektiven Hydrierung wurde eine (1:1)-Mischung aus Styrol und 3-/4-Methylstyrol mit $\text{Pd}@ \text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ umgesetzt. In einer Arbeit von Webster *et al.* werden die Moleküldimensionen verschiedener Moleküle beschrieben. Daraus wird ersichtlich, dass sich die Dimensionen einfach substituierter (Toluol und Ethylbenzol) von denen zweifach *para*-substituierter Aromaten (*p*-Xylol) nur geringfügig unterscheiden, während die Abmessungen von *m*-substituierten Aromaten (*m*-Xylol) deutlich größer sind.^[137] Überträgt man diese Erkenntnisse auf die hier untersuchten Styrol-derivate, sollten die kritischen Moleküldimensionen in der Reihe

Styrol \approx 4 Methylstyrol < 3-Methylstyrol zunehmen, wobei alle Moleküle in der Lage sein sollten die größeren Kanäle von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ ($7,5\text{\AA} \times 7,5\text{\AA}$) zu passieren. Bei der Hydrierung des Gemisches konnte allerdings keine Selektivität zwischen den drei Molekülen beobachtet werden. Vermutlich sind die kinetischen Durchmesser der Moleküle und deren Adsorptions- und Diffusionsverhalten im porösen MOF zu ähnlich, um einen Unterschied im Reaktionsverlauf zu zeigen.

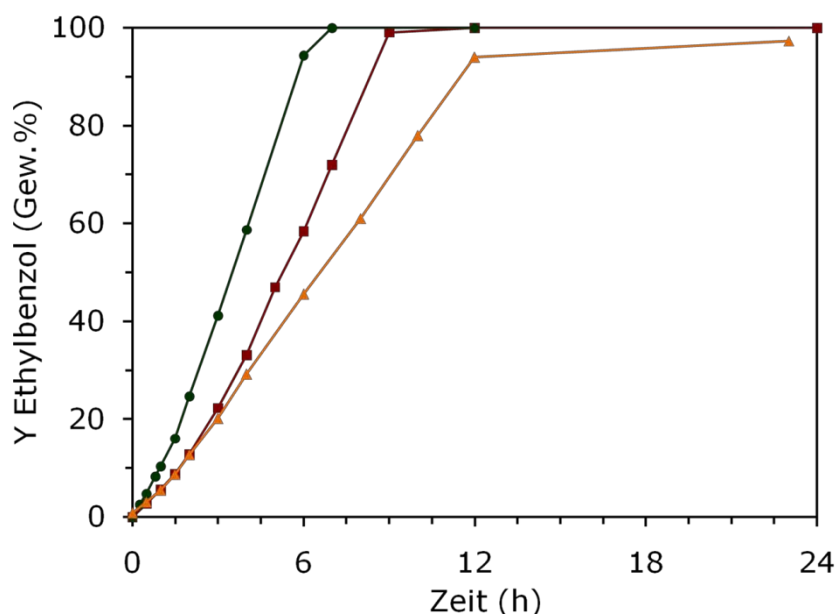


Abb. 50 Hydrierung von Styrol an Pd@MIL-101 (dunkelgrüne Kreise), Pd@Zn₂(bdc)₂(dabco) (dunkelrote Quadrate) und von *tert*-Butylstyrol an Pd@Zn₂(bdc)₂(dabco) (orangefarbene Dreiecke).

Die Addition von Wasserstoff an *tert*-Butylstyrol (Abb. 50, orangefarbene Kurve) hingegen, welches durch die verzweigte *para*-Substitution sterisch gehindert in seiner Beweglichkeit sein sollte, verläuft im Vergleich zur Umsetzung des unsubstituierten Styrols (dunkelrote Kurve) gehemmt. Nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden unterscheiden sich die beiden Reaktionsverläufe deutlich voneinander. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist eine Transportlimitierung der Produkte aus bzw. der Edukte in das poröse Katalysatorsystem.

Die Hydrierung eines größeren Moleküls (Diphenylacetylen) unter Verwendung eines Lösungsmittels wird in Kapitel 4.3.5 auf Seite 89 gesondert diskutiert.

Die Veränderung des Trägermaterials nach der Hydrierung von Styrol wird im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 51 grüne Kurve) ersichtlich. Es zeigt immer noch ein ähnliches Reflexmuster wie das XRD vor der Reaktion (dunkelrote Kurve). Allerdings ist der Untergrund sehr stark erhöht, die Reflexe sind verbreitert und die Reflexintensitäten unterscheiden sich ebenfalls von den aus der Kristallstruktur berechneten (helle und dunkle Kurve).

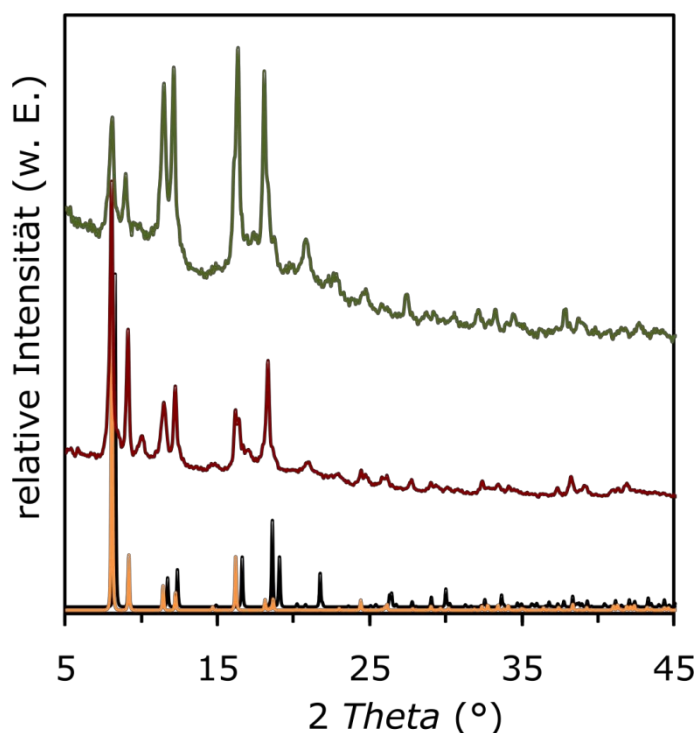


Abb. 51 Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Pd@Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ vor (dunkelrot) und nach der Hydrierung von Styrol (grün). Zum Vergleich sind die aus der Kristallstruktur berechneten Diffraktogramm der lösungsmittelhaltigen (dunkel) und lösungsmittelfreien Verbindung (hell) dargestellt.

Während der Arbeiten wurden verschiedene PXRDs des Trägers nach der Hydrierung aufgezeichnet. Dabei war es aufgrund der flexiblen adsorptionsbedingten Strukturänderungen (siehe Kapitel 0 Seite 25) nicht immer möglich, die Reflexe denen aus der Literatur bekannten Reflexmustern eindeutig zuzuordnen. Meist wurde eine Überlagerung von mehreren Reflexmustern, ähnlich denen der Struktur nach der Synthese mit DMF (Abb. 51 schwarze Kurve) und einer Struktur an der Benzol adsorbiert wurde, beobachtet. Zudem kann aber auch eine teilweise Zerstörung der Netzwerkstruktur des Trägers nicht ausgeschlossen werden.

4.3.5 Hydrierung unter Verwendung von Lösungsmitteln

Einfluss des Lösungsmittels

Die katalytische Hydrierung von Styrol mit Pd@MIL-101 als Katalysator wurde unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den Adsorptionsuntersuchungen (Kapitel 4.2.4, Seite 56) in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Zum einen fiel die Wahl auf das sich während der Adsorptionstests bewährte *n*-Heptan. Andernfalls konnte beim Einsatz von Dichlormethan als Lösungsmittel die Adsorption von Styrol nicht beobachtet werden. DCM ist zudem ein in katalytischen Reaktionen mit MOFs sehr häufig verwendetes Lösungsmittel.

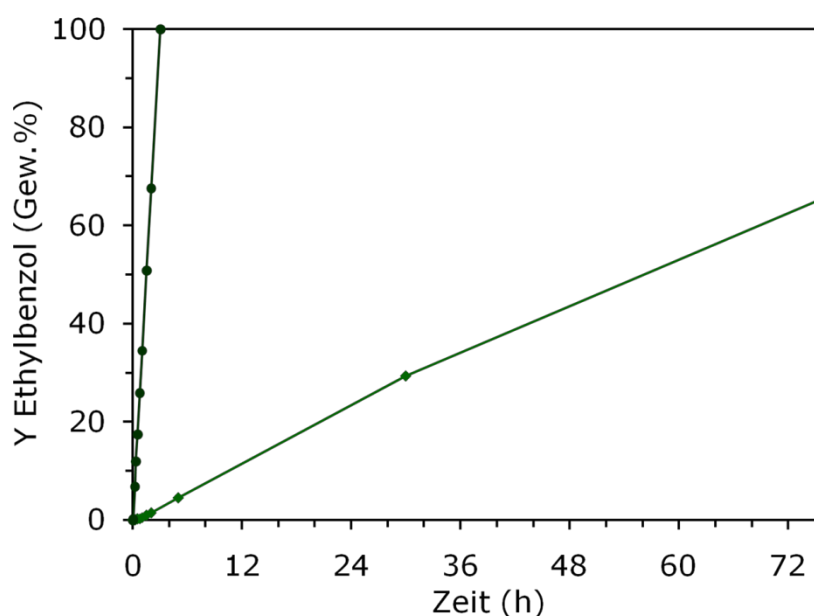


Abb. 52 Hydrierung von Styrol in *n*-Heptan (dunkelgrüne Kreise) und DCM (hellgrüne Rauten) an Pd@MIL-101 bei 35°C.

Der Reaktionsverlauf der beiden Hydrierungsreaktionen ist in Abb. 52 dargestellt. Die Hydrierung von Styrol in *n*-Heptan an Pd@MIL-101 zeigt eine deutlich höhere Aktivität als in Dichlormethan. Bei der Verwendung von *n*-Heptan ist Styrol bereits nach drei Stunden vollständig zu Ethylbenzol umgesetzt. Im Fall von DCM kann selbst nach 76 Stunden lediglich eine Ausbeute von ca. 70% erreicht werden.

Die Ergebnisse der Katalyse und der Adsorptionsexperimente (Kapitel 4.2.4 Seite 56) deuten auf eine bevorzugte Adsorption und eventuell zusätzlich auf eine mögliche Blockierung der Reaktionszentren durch DCM hin.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass sich die Beobachtungen lediglich auf das System MIL-101 bzw. Pd@MIL-101 beschränken und aufgrund der unterschiedlichen Porengeometrien und -beschaffenheiten der MOFs nicht ohne Weiteres auf andere metall-organische Trägerverbindungen übertragen werden können.

Hydrierung von Dreifachbindungen

Im Gegensatz zur terminalen Doppelbindung von Styrol sollte die Dreifachbindung von Tolan wesentlich langsamer hydriert werden. Dabei wird der Wasserstoff in zwei Stufen an Diphenylacetylen zum entsprechenden Diphenylethan (DPE) addiert. Bei der Hydrierung der Dreifachbindungen mit Hilfe von Trägerkatalysatoren erfolgt die Übertragung des Wasserstoffs lediglich von einer Seite auf das Molekül, wobei stereospezifisch das *cis*-Alken erhalten wird.

Die in der Hydrierung von Tolan eingesetzten Katalysatoren wurden, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, synthetisiert und mit einem Pd-Gehalt von 1 Gew.% beladen. Die Precursorverbindungen wurden bei 200°C im Fall von Pd@MIL-101 bzw. 120°C für Pd@Zn₂(bdc)₂(dabco) reduziert, um Materialien mit einem SVS von 890 cm³g⁻¹ und 153 cm³g⁻¹ zu erhalten.

Abb. 53 zeigt die Reaktionsverläufe für die Katalyse von Diphenylacetylen (DPA) an Pd@MIL-101 (links) und Pd@Zn₂(bdc)₂(dabco) (rechts) in *n*-Heptan. Als Zwischenprodukt bei der katalytischen Umsetzung von DPA (grüne Kurve) entsteht das erwartete *cis*-konfigurierte Stilben (rote Kurve). Das zugehörige *trans*-Isomer wird nur in sehr geringen Mengen detektiert bzw. gelangt durch die Verunreinigung des Eduktes in das Reaktionsgemisch. Beide Doppelbindungsisomere werden zum Produkt (blaue Kurve) umgesetzt.

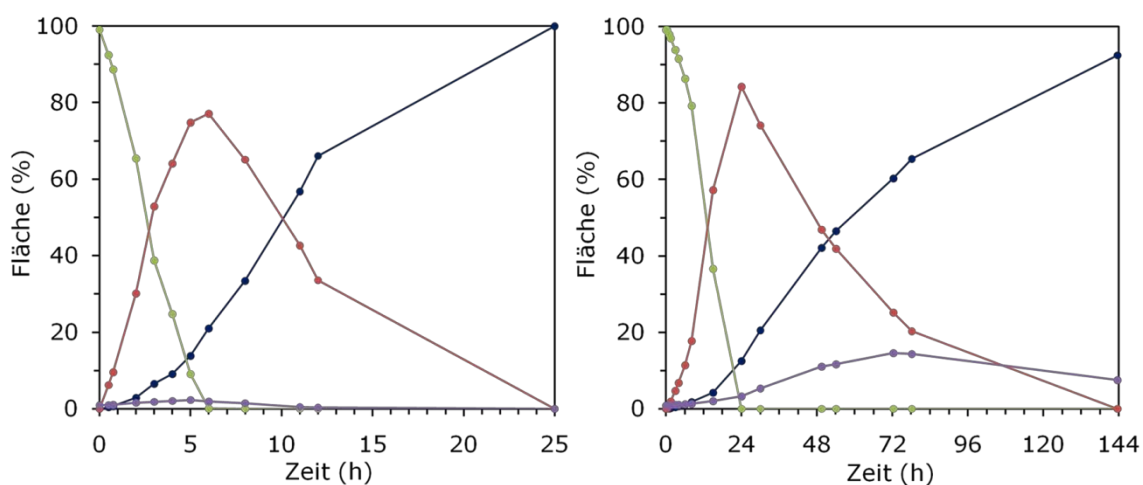


Abb. 53 Reaktionsverlauf der katalytischen Hydrierung von Diphenylacetylen (grün: DPA, rot: *cis*-Stilben, blau: DPE und violett: *trans*-Stilben) an Pd@MIL-101 (links) und Pd@Zn₂(bdc)₂(dabco) (rechts) bei 35°C und $c_0 = 0,28 \text{ mol l}^{-1}$.

Während das Edukt bei Verwendung von Pd@MIL-101 nach sechs Stunden bereits umgesetzt ist (Abb. 53 links), dauert es mit Pd@Zn₂(bdc)₂(dabco) bei gleicher Ausgangskonzentration von DPA ($c_0 = 0,28 \text{ mol l}^{-1}$) viermal so lang, die Dreifachbindung zu hydrieren (Abb. 53 rechts). Folgende Gründe können dafür verantwortlich sein: Die wesentlich geringere Reduktionstemperatur für den zinkhaltigen Katalysatorträger bei der Vorbehandlung oder aber eine Transportlimitierung aufgrund der kleineren Kanäle in der Struktur von Zn₂(bdc)₂(dabco). In diesem Fall findet die Umsetzung des Eduktes dann hauptsächlich an Palladiumpartikeln statt, die sich an der äußeren Oberfläche von

$\text{Pd@Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ befinden. Auch eine bevorzugte Adsorption des Lösungsmittels gegenüber dem Substrat verringert die Reaktionsgeschwindigkeit. Andererseits kann (wie in vorherigen Kapiteln bereits erwähnt) ein Kollabieren der Struktur während der Reaktion nicht ausgeschlossen werden. Dadurch werden die in den Poren befindlichen Palladiumzentren blockiert, was ebenfalls zu einer Verzögerung der Reaktion führt.

Zum Vergleich wurde die Hydrierung mit einem kommerziell erhältlichen mikroporösen Katalysator, Pd@C (1 Gew.%, $\text{SVS} = 366 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) durchgeführt. Der Katalysator wurde ebenfalls eine Stunde bei 200°C im Wasserstoffstrom vorbehandelt. Für die Umsetzung von DPA benötigte Pd@C bei gleicher Ausgangskonzentration ca. zwölf Stunden (Abb. 54, grüne Kurve), während Pd@MIL-101 in der Lage ist, Diphenylacetylen in der halben Zeit umzusetzen.

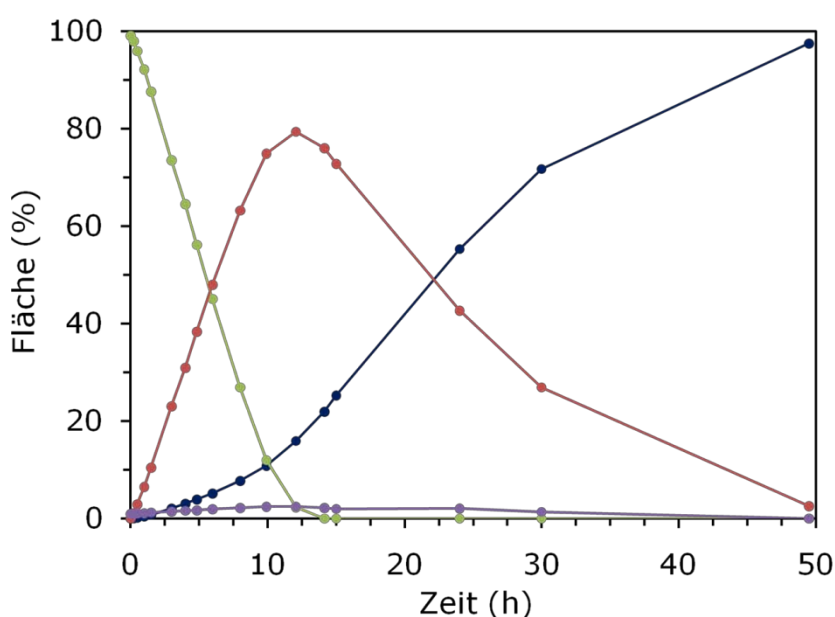


Abb. 54 Reaktionsverlauf der katalytischen Hydrierung von Diphenylacetylen an Pd@Aktivkohle (grün: DPA, rot: *cis*-Stilben, blau: DPE und violett: *trans*-Stilben) bei 35°C und mit einer Anfangskonzentration $c_0 = 0,28 \text{ mol l}^{-1}$.

Desweiteren ist auffällig, dass bei der durch $\text{Pd@Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ katalysierten Hydrierung neben dem erwarteten *cis*-Stilben (rote Kurve) im Verlauf der Reaktion höhere Mengen an *trans*-Stilben (violette Kurve, Peakfläche von ca. 14%) detektiert werden (Abb. 53). Diese Beobachtung wird, aufgrund der langen Reaktionszeit von sechs Tagen, auf die Isomerisierung des kinetisch bevorzugten *cis*- in das thermodynamisch stabile *trans*-Isomer zurückgeführt.

4.3.6 Gasphasenhydrierung eines Acetylen/Ethylen-Gemisches

Am Leibniz-Institut für Katalyse wurde mit dem System Pd@MIL-101 die Gasphasenhydrierung von Acetylen neben einem Überschuss an Ethylen durchgeführt. Für diese industriell wichtige Reaktion werden Katalysatoren mit hoher Aktivität benötigt, die das Acetylen, welches den Eduktstrom verunreinigt, selektiv zu Ethylen umsetzen.

Die katalytische Umsetzung fand in einem kontinuierlichen Festbettreaktor statt. Die Reaktionstemperatur wurde in 10°C-Schritten von 40 auf 100°C erhöht, wobei die Temperaturen jeweils für drei Stunden gehalten wurden, bevor die Gaszusammensetzung mittels GC-Analyse bestimmt wurde und ein neuer Zyklus begann. Alternierend wurde ein Gasgemisch (1,7 Vol.% Acetylen, 42,9 Vol.% Ethylen, Stickstoff als Ausgleich) mit hoher (Zyklus A: 3,4 Vol.%) oder niedrigerer (Zyklus B: 2,1 Vol.%) Wasserstoffkonzentration durch den Reaktor geleitet (siehe auch Kapitel 3.2.3 Seite 46).

Die Ergebnisse der katalytischen Reaktion zeigen, dass Pd@MIL-101 im Vergleich zu einem Pd@ZnO-Katalysator mit gleicher Gesamtbeladung an Palladium (der unter gleichen Reaktionsbedingungen getestet wurde) auch schon bei sehr geringen Reaktionstemperaturen (40°C) im ersten Zyklus bereits ca. 80% Acetylen umsetzt. Bei höheren Temperaturen wird Pd@MIL-101 allerdings vom Referenzkatalysator übertroffen. Für alle Temperaturen von 40 bis 100°C können mit Pd@MIL-101 Umsätze zwischen 80 und 100% für Acetylen erreicht werden (Abb. 55 links). Die Aktivität des palladiumbeladenen MOFs zeigt sich zudem in dem sehr viel höheren Wasserstoffverbrauch für alle gemessenen Temperaturen. Im Vergleich zum Referenzkatalysator, bei dem der Umsatz an Wasserstoff kontinuierlich mit Erhöhung der Temperatur ansteigt, liegt der Wasserstoffverbrauch mit Pd@MIL-101 als Katalysator bei den untersuchten Temperaturen konstant in einem Bereich zwischen 80 und 95% (Abb. 55 rechts).

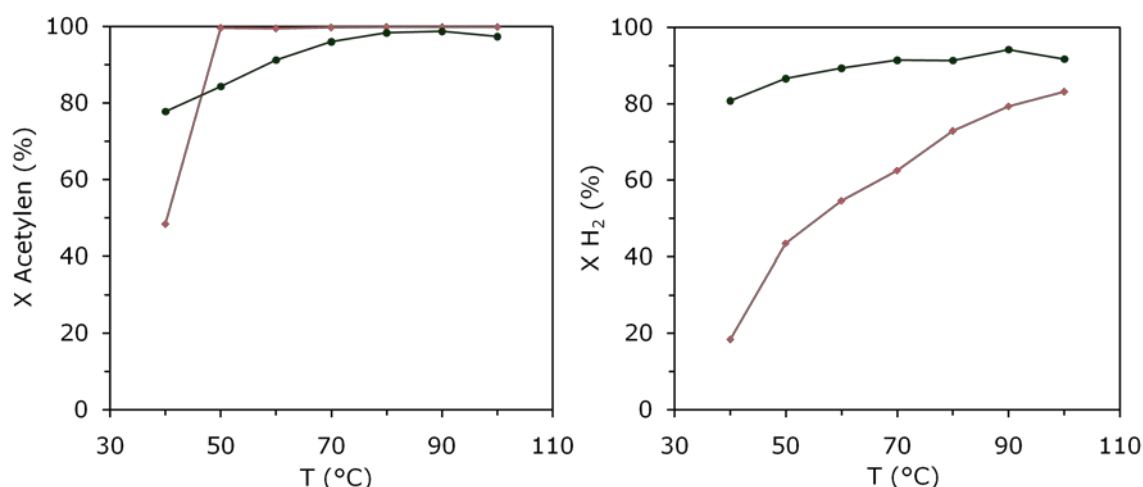


Abb. 55 Umsatz von Acetylen (links) und Wasserstoff (rechts) bei der katalytischen Gasphasenhydrierung eines Acetylen/Ethylen-Gemisches unter Verwendung von Pd@MIL-101 (grüne Kreise) und Pd@ZnO-Referenz (rote Rauten) als Katalysatoren bei einer Wasserstoffkonzentration von 3,4 Vol% (Zyklus A).

Unter der sehr hohen Aktivität leidet allerdings, wie häufig in der Katalyse beobachtet, die Selektivität des Katalysators. Der Referenzkatalysator hydriert vor allem im niedrigeren Temperaturbereich hauptsächlich Acetylen zum gewünschten Ethylen. Pd@MIL-101 dagegen ist so aktiv, dass neben Acetylen zusätzlich Ethylen, was im Überschuss im Eduktstrom vorliegt, zum Hauptprodukt Ethan umgesetzt wird. Das führt in der Datenauswertung zu scheinbar negativen Ausbeuten für Ethylen (vgl. Abb. 56).

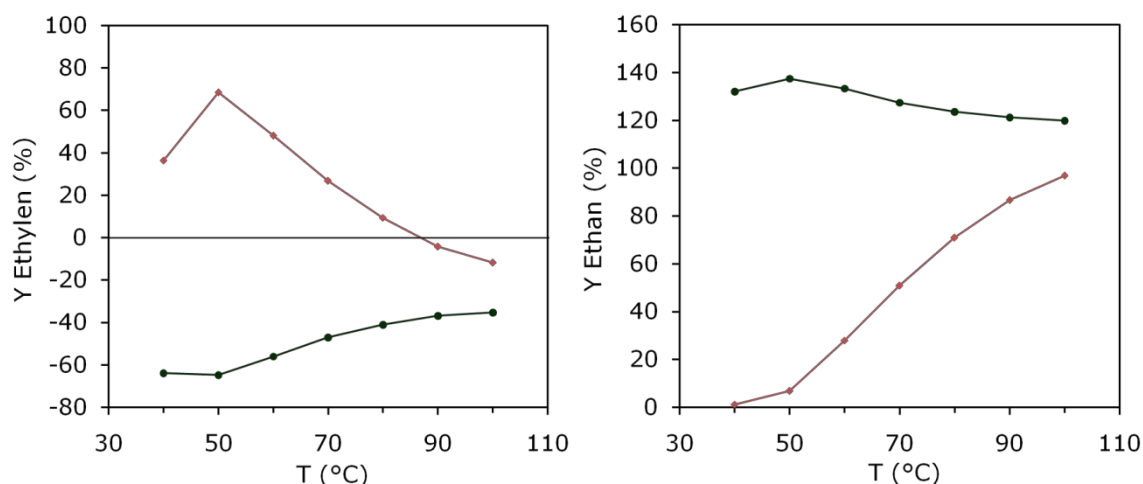


Abb. 56 Ausbeute von Ethylen (links) und Ethan (rechts) für den ersten Katalysezyklus unter Verwendung von Pd@MIL-101 (grüne Kreise) und Pd@ZnO-Referenz (rote Rauten) als Katalysatoren bei einer Wasserstoffkonzentration von 3,4 Vol% (Zyklus A).

Über einen Zeitraum von etwa 145 Stunden wurden insgesamt sechs Katalysezyklen aufgezeichnet. Abb. 57 zeigt den Wasserstoffumsatz für die Gasphasenhydrierung an Pd@MIL-101 bzw. dem Referenzkatalysator während der gesamten Messdauer. Nach den ersten drei Zyklen, in denen Pd@MIL-101 eine höhere Aktivität für den Wasserstoffumsatz zeigt, erkennt man eine langsame, kontinuierliche Deaktivierung des Katalysators. Erklärbar ist diese Beobachtung durch die Einlagerung von Nebenprodukten wie Kohlenstoff, was zu einer Blockierung der Poren und/oder deren Poreneingängen führt und somit auch das katalytisch aktive Palladium für die Edukte unzugänglich macht. Eine mögliche Reaktivierung des Katalysators wurde bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht untersucht.

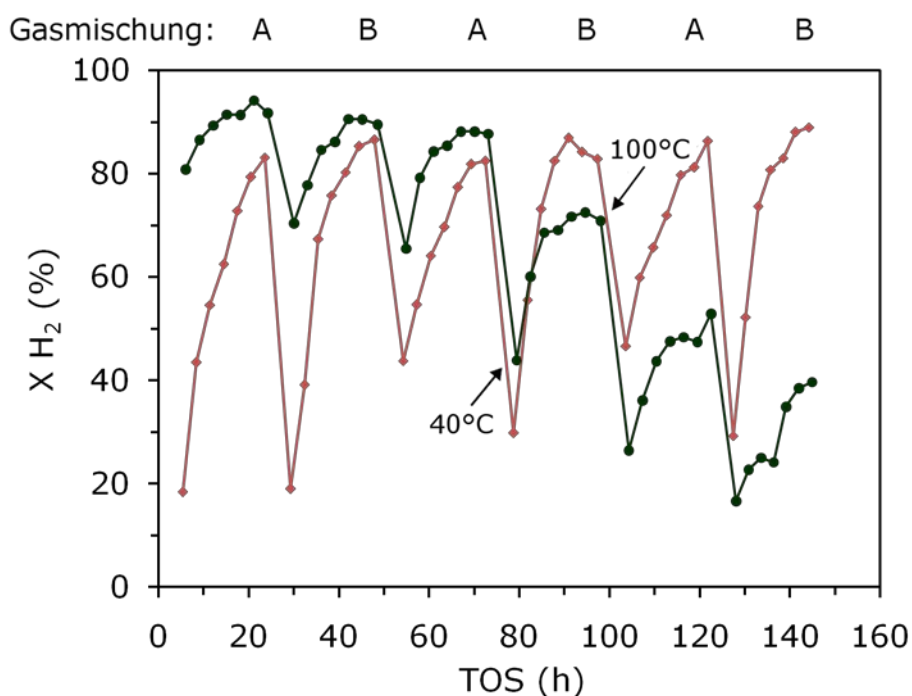


Abb. 57 Umsatz von Wasserstoff als Funktion der Zeit für die Hydrierung eines Acetylen/Ethylen-Gemisches unter Verwendung von Pd@MIL-101 (grüne Kreise) und Pd@ZnO-Referenz (rote Rauten) als Katalysatoren bei einer Wasserstoffkonzentration von 3,4 Vol.% (Zyklus A) bzw. 2,1 Vol.% (Zyklus B).

Dennoch lässt sich festhalten, dass Pd@MIL-101 in der Gasphasenhydrierung eines Acetylen/Ethylen-Gemisches sehr hohe Aktivitäten in der Umsetzung von Wasserstoff und Acetylen zeigt. Des Weiteren ist das System unter den extremen Reaktionsbedingungen, bei einem Druck von 2 bar und Reaktionstemperaturen bis 100°C, stabil und auch nach 145 Stunden noch in der Lage bis zu 40% Wasserstoff für die Hydrierung umzusetzen.

5 Zusammenfassung

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) wurden bereits kurz nach ihrer Entdeckung als vielversprechende Materialien für Anwendungsbereiche gehandelt, bei denen Adsorptionsprozesse eine große Rolle spielen. Im Vergleich zu den kommerziell in industriellen Herstellungsverfahren verwendeten Adsorbentien (z.B. Zeolithe oder Aktivkohlen), sind MOFs eine relativ neue poröse Materialienklasse. Mit diesen Materialien werden meist sehr viel höhere spezifische Oberflächen und Porenvolumina erreicht. Auch mit ihren Porengrößen, welche bis in den kleinen Mesoporenbereich (ca. 20-30 Å) reichen, übertreffen sie die klassischen mikroporösen Materialien. Metall-organische Gerüstverbindungen eignen sich als Adsorbentien großer Substratmengen aus der Flüssigphase, als Katalysatoren oder Katalysatorträgermaterialien.

In dieser Arbeit wurden die Adsorptionseigenschaften von MOF-Materialien in der Flüssigphasenadsorption im Hinblick auf eine spätere Anwendung dieser Materialien als Katalysatorträger in Hydrierungsreaktionen untersucht. In den Experimenten wurden Materialien gegenübergestellt, bei denen entweder freie Koordinationsstellen am Metallatom (MIL-101, DUT-9, HKUST-1) oder eine abgeschlossene Koordinationssphäre (MOF-5, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$, $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}$, ZIF-8, DUT-4, DUT-6) in der Struktur vorlagen. Die Verbindungen wurden analog den vorliegenden Literaturvorschriften synthetisiert. Die Substrate und Lösungsmittel wurden im Hinblick auf die spätere Verwendung als Edukte in der Hydrierungsreaktion ausgewählt. Neben dem polaren Zimtsäureethylester kamen unpolare Substrate wie Styrol, *cis*-Cycloocten und Diphenylacetylen zum Einsatz.

Die Experimente zeigten, dass das spezifische Porenvolumen, die Form der Pore und des Poreneingangs, die Polarität des Substrates und des verwendeten Lösungsmittels einen starken Einfluss auf die adsorbierte Substratmenge ausüben. Bei der Adsorption von Zimtsäureethylester aus *n*-Heptan und *i*-Octan wurde für MOFs ohne frei zugängliche Metallatome (MOF-5, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$, DUT-4 und DUT-6) ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem totalen Porenvolumen und der adsorbierten Substratmenge festgestellt. MOFs mit freien Koordinationsstellen am Metallatom (MIL-101 und DUT-9) zeigten sehr viel höhere Adsorptionskapazitäten im Vergleich zu den zuvor genannten. MIL-101 adsorbiert ca. 770 mg g^{-1} Zimtsäureethylester aus *n*-Heptan ($c_0 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$) und erreicht somit bei der gewählten Anfangskonzentration eine etwa fünfmal höhere Adsorptionskapazität als MOF-5. Bei der Adsorption des unpolaren Styrols wurden wesentlich geringere Adsorptionskapazitäten beobachtet, was auf die Konkurrenzadsorption zwischen Substrat- und Lösungsmittelmolekül zurückzuführen ist. Der starke Lösungsmiteinfluss auf die Adsorption des unpolaren Styrols wurde explizit für das System MIL-101 studiert. Aus den getesteten unpolaren Lösungsmitteln war es möglich, bis ca. 100 mg g^{-1} Styrol an MIL-101 zu adsorbieren. Polare Lösungsmittel, wie Ethylacetat und Dichlormethan, wurden dagegen bevorzugt adsorbiert. Diese wurden somit als ungeeignete Lösungsmittel für katalytische Reaktionen an MIL-101 eingestuft, was ebenfalls durch ein Hydrierungsexperiment von Styrol an mit Palladium beladenem MIL-101 bestätigt werden konnte. ZIF-8 zeigt einen Molsiebeffekt bei der Adsorption von Zimtsäureethylester aus *n*-Heptan bzw. *i*-Octan, der

aufgrund der kleineren Poren und Poreneingänge wesentlich ausgeprägter ist als für MIL-101. Das verzweigte Lösungsmittelmolekül *i*-Octan ist nicht in der Lage, den Poreneingang von ZIF-8 zu passieren. Das spiegelt sich in der gemessenen Adsorptionskapazität für Zimtsäureethylester wider, die aus *i*-Octan mit 282 mg g^{-1} signifikant höher ist als bei der Verwendung von *n*-Heptan als Lösungsmittel ($\sim 11 \text{ mg g}^{-1}$). Zusätzlich spricht der hydrophobe Charakter des Netzwerkes von ZIF-8 für eine bevorzugte Adsorption des unpolaren *n*-Heptans ($\epsilon = 1,9$) gegenüber dem polaren Zimtsäureethylester ($\epsilon = 6,0$).^[138]

Die erzielten Ergebnisse zeigen die Relevanz von Adsorptionsuntersuchungen an neuen Materialien auf. Das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den verwendeten Lösungsmitteln, Substraten und Adsorbentien ist ein entscheidender Faktor bei der Optimierung von Adsorptionsprozessen und bei der Verwendung von MOFs in heterogen katalysierten Reaktionen.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Dissertation von M. Sabo^[74] wurden im zweiten Teil dieser Arbeit verschiedene MOFs auf ihre Eignung und Stabilität in der Flüssigphasenhydrierung getestet. Da die untersuchten metall-organischen Gerüstverbindungen selbst nicht hydrieraktiv sind, wurden sie als Matrix für die Synthese von Palladium-Nanopartikeln verwendet. Die Synthese der aktiven Pd@MOF-Kompositstrukturen erfolgte mittels *Incipient Wetness*-Imprägnierung mit einer Palladium-Vorläuferverbindung. Anschließend wurde Pd(acac)₂@MOF im Wasserstoffstrom reduziert. Neben der Hydrierung von Styrol zu Ethylbenzol, wurde auch die Hydrierung von *cis*-Cycloocten zu Cyclooctan zur Untersuchung der katalytischen Aktivität als Modellreaktion gewählt. Diese Hydrierungen wurden ohne Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels bei 35°C in einer statischen Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Als Referenzkatalysatoren kamen kommerzielle Pd-Trägerkatalysatoren (Pd@C, Pd@NoritA) und Pd@MOF-5 zum Einsatz.^[75] Dabei erwies sich Pd@MIL-101 zum einen als besonders stabil gegenüber den Reduktions- und Reaktionsbedingungen. Andererseits konnten bei den durchgeführten Hydrierungsreaktionen in der Flüssigphase von Styrol, *cis*-Cycloocten und Diphenylacetylen mit Pd@MIL-101 die besten Ergebnisse erzielt werden. Der heterogene Mechanismus der Reaktion wurde für die Hydrierung von Styrol mithilfe eines Filtrationstests nachgewiesen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den zuvor durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen wurde gezeigt, dass bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel in der Hydrierung von Styrol auch nach 76 Stunden lediglich ein Umsatz von 70 Gew.% erreicht werden konnte. Dagegen wird Styrol in *n*-Heptan bereits nach drei Stunden vollständig zu Ethylbenzol hydriert. Eine hohe Aktivität und Stabilität über mehrere Katalysezyklen konnte für Pd@MIL-101 in der Gasphasenhydrierung eines Acetylen/Ethylen-Gemisches gezeigt werden.^[57]

Diese Arbeit zeigt das hohe Potential von metall-organischen Materialien im Bereich der heterogenen Katalyse. Unter Verwendung dieser Verbindungen als Trägermaterialien für Palladium können sehr hohe Aktivitäten in Hydrierungsreaktionen erreicht werden, welche z.T. auch industriell genutzte, auf Aktivkohle basierende Pd-Trägerkatalysatoren übertreffen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] O.M. Yaghi, H.L. Li, C. Davis, D. Richardson und T.L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474-484.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe und O.M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [3] M. Eddaoudi, H.L. Li und O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391-1397.
- [4] A.U. Czaja, N. Trukhan und U. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
- [5] K.M. Thomas, *Dalton Trans.* **2009**, 1487-1505.
- [6] I. Senkovska und S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 108-115.
- [7] K. Schumann, B. Unger und A. Brandt, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 929-940.
- [8] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas und M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 4. Ed., Springer, Dordrecht **2006**.
- [9] J.R. Li, R.J. Kuppler und H.C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [10] F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92-103.
- [11] J.M. Thomas und W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2005**.
- [12] R.A. Sheldon und H. van Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2001**.
- [13] S. Kitagawa, R. Kitaura und S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [14] S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen und I.D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [15] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H.L. Li, B.L. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe und O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.
- [16] S. Kaskel, *Porous Metal-Organic Frameworks*, in: *Handbook of Porous Solids*, (Eds. F. Schüth, S. Kenneth, W. Sing und J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **2002**, 1190-1249.
- [17] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.Ö. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim und O.M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424-428.
- [18] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe und O.M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- [19] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble und I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
- [20] N. Klein, I. Senkovska, K. Gedrich, U. Stoeck, A. Henschel, U. Mueller und S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9954-9957.
- [21] K. Gedrich, I. Senkovska, N. Klein, U. Stoeck, A. Henschel, M.R. Lohe, I.A. Baburin, U. Mueller und S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8489-8492.
- [22] K. Koh, A.G. Wong-Foy und A.J. Matzger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 689-692.
- [23] K. Koh, A.G. Wong-Foy und A.J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15005-15010.
- [24] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.S. Chang, Y.K. Hwang, V. Marsaud, P.N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur und R. Gref, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172-178.

-
- [25] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe und O.M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127-1129.
- [26] J.L.C. Rowsell, E.C. Spencer, J. Eckert, J.A.K. Howard und O.M. Yaghi, *Science* **2005**, *309*, 1350-1354.
- [27] M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C.M. Brown, D.A. Neumann und J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876-16883.
- [28] M. Kramer, S.B. Ulrich und S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2245-2248.
- [29] P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde und S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8*, 293-296.
- [30] M. Latroche, S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.H. Lee, J.S. Chang, S.H. Jhung und G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227-8231.
- [31] E.C. Spencer, J.A.K. Howard, G.J. McIntyre, J.L.C. Rowsell und O.M. Yaghi, *Chem. Commun.* **2006**, 278-280.
- [32] S. Surble, F. Millange, C. Serre, T. Düren, M. Latroche, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn und G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14889-14896.
- [33] A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger und O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494-3495.
- [34] J.L. Belof, A.C. Stern, M. Eddaoudi und B. Space, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15202-15210.
- [35] D.J. Collins und H.C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3154-3160.
- [36] Y. Li und R.T. Yang, *Langmuir* **2007**, *23*, 12937-12944.
- [37] T.B. Lee, D. Kim, D.H. Jung, S.B. Choi, J.H. Yoon, J. Kim, K. Choi und S.H. Choi, *Catal. Today* **2007**, *120*, 330-335.
- [38] K.M. Thomas, *Catal. Today* **2007**, *120*, 389-398.
- [39] B. Xiao, P.S. Wheatley, X.B. Zhao, A.J. Fletcher, S. Fox, A.G. Rossi, I.L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K.M. Thomas und R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203-1209.
- [40] G. Morra, A. Desmartin-Chomel, C. Daniel, U. Ravon, D. Farrusseng, R. Cowan, A. Krusche und C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.* **2008**, *138*, 379-388.
- [41] L.J. Murray, M. Dinca und J.R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
- [42] S.S. Han, J.L. Mendoza-Cortes und W.A. Goddard, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1460-1476.
- [43] Y.H. Hu und L. Zhang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E117-E130.
- [44] N. Klein, A. Henschel und S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 238-242.
- [45] D.M. D'Alessandro, B. Smit und J.R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058-6082.
- [46] S. Shimomura, S. Bureekaew und S. Kitagawa, *Porous Coordination Polymers Towards Gas Technology*, in: *Molecular Networks*, Vol. 132, Springer-Verlag, Berlin **2009**, 51-86.
- [47] L. Alaerts, C.E.A. Kirschhock, M. Maes, M.A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J.A. Martens, G.V. Baron, P.A. Jacobs, J.E.M. Denayer und D.E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4293-4297.
- [48] L. Alaerts, M. Maes, L. Giebeler, P.A. Jacobs, J.A. Martens, J.F.M. Denayer, C.E.A. Kirschhock und D.E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14170-14178.
- [49] L. Alaerts, M. Maes, P.A. Jacobs, J.F.M. Denayer und D.E. De Vos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2979-2985.

-
- [50] L. Alaerts, M. Maes, M.A. van der Veen, P.A. Jacobs und D.E. De Vos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2903-2911.
- [51] M. Maes, F. Vermoortele, L. Alaerts, S. Couck, C.E.A. Kirschhock, J.F.M. Denayer und D.E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15277-15285.
- [52] R. Ahmad, A.G. Wong-Foy und A.J. Matzger, *Langmuir* **2009**, *25*, 11977-11979.
- [53] Z.Y. Gu und X.P. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1477-1480.
- [54] K.A. Cychosz, A.G. Wong-Foy und A.J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6938-6939.
- [55] K.A. Cychosz, A.G. Wong-Foy und A.J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14538-14543.
- [56] K. Schlichte, T. Kratzke und S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81-88.
- [57] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert und S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 4192-4194.
- [58] O.R. Evans, H.L. Ngo und W.B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395-10396.
- [59] M. Fujita, Y.J. Kwon, S. Washizu und K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151-1152.
- [60] S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki und J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5854-5855.
- [61] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita und S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2607-2614.
- [62] Y.K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S.H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre und G. Férey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4212-4216.
- [63] J. Gascon, U. Aktay, M.D. Hernandez-Alonso, G.P.M. van Klink und F. Kapteijn, *J. Catal.* **2009**, *261*, 75-87.
- [64] J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen und J.T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459.
- [65] D. Farrusseng, S. Aguado und C. Pinel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7502-7513.
- [66] A. Corma, H. Garcia und F.X.L. Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606-4655.
- [67] M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo und R.A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3701-3714.
- [68] F. Schröder und R.A. Fischer, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *293*, 77-113.
- [69] S. Hermes, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid und R.A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2464-2472.
- [70] S. Hermes, M.K. Schroter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R.W. Fischer und R.A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237-6241.
- [71] F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M.W.E. van den Berg, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret und R.A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119-6130.
- [72] M. Muller, O.I. Lebedev und R.A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5274-5281.
- [73] S. Opelt, S. Turk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel und E. Klemm, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1286-1290.
- [74] M. Sabo, Technische Universität Dresden, **2007**.
- [75] M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm und S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827-3832.
- [76] P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D.Y. Hong, Y.K. Seo, J.S. Chang, J.M. Greneche, I. Margiolaki und G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 2820-2822.

-
- [77] L. Alaerts, E. Seguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P.A. Jacobs und D.E. De Vos, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7353-7363.
- [78] S.R. Caskey, A.G. Wong-Foy und A.J. Matzger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7751-7756.
- [79] I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Bohlmann und S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93-98.
- [80] D.N. Dybtsev, H. Chun und K. Kim, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5143-5146.
- [81] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R.D. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe und O.M. Yaghi, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 10186-10191.
- [82] J.L.C. Rowsell und O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304-1315.
- [83] Y.W. Li und R.T. Yang, *AIChE J.* **2008**, *54*, 269-279.
- [84] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle und S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325-330.
- [85] J. Getzschmann, I. Senkovska, D. Wallacher, M. Tovar, D. Fairen-Jimenez, T. Düren, J.M. van Baten, R. Krishna und S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *136*, 50-58.
- [86] J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser und R. Staudt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *138*, 140-148.
- [87] W. Bohlmann, A. Poppl, M. Sabo und S. Kaskel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20177-20181.
- [88] S.S. Kaye, A. Dailly, O.M. Yaghi und J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176-14177.
- [89] J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P.D.C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti und K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3612-3620.
- [90] C. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R.A. Fischer und C. Woll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118-15119.
- [91] J.Y. Choi, J. Kim, S.H. Jhung, H.K. Kim, J.S. Chang und H.K. Chae, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1523-1524.
- [92] M. Müller, S. Hermes, K. Kaehler, M.W.E. van den Berg, M. Muhler und R.A. Fischer, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4576-4587.
- [93] S. Turner, O.I. Lebedev, F. Schröder, D. Esken, R.A. Fischer und G. Van Tendeloo, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5622-5627.
- [94] D. Esken, X. Zhang, O.I. Lebedev, F. Schröder und R.A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1314-1319.
- [95] M. Müller, X. Zhang, Y. Wang und R.A. Fischer, *Chem. Commun.* **2009**, 119-121.
- [96] E.V. Perez, K.J. Balkus, J.P. Ferraris und I.H. Musselman, *J. Membr. Sci.* **2009**, *328*, 165-173.
- [97] B.L. Huang, A.J.H. McGaughey und M. Kaviani, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2007**, *50*, 393-404.
- [98] S. Hermes, T. Witte, T. Hikov, D. Zacher, S. Bahnmueller, G. Langstein, K. Huber und R.A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5324-5325.
- [99] S. Amirjalayer und R. Schmid, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *125*, 90-96.
- [100] S. Amirjalayer und R. Schmid, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14980-14987.
- [101] J.A. Greathouse und M.D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678-10679.

- [102] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe und O.M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523-527.
- [103] T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas und F. Taulelle, *C. R. Chimie* **2005**, 8, 765-772.
- [104] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe und O.M. Yaghi, *Science* **2008**, 319, 939-943.
- [105] F. Rouquerol, J. Rouquerol und K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, San Diego **1999**.
- [106] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol und T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
- [107] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1059-1073.
- [108] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361-1403.
- [109] S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [110] T. Düren, F. Millange, G. Férey, K.S. Walton und R.Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 15350-15356.
- [111] J. Moellmer, E.B. Celer, R. Luebke, A.J. Cairns, R. Staudt, M. Eddaoudi und M. Thommes, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 129, 345-353.
- [112] D. Bathen und M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer, Heidelberg **2001**.
- [113] R. Denoyel und F. Rouquerol, *Adsorption from the Liquid Phase*, in: Handbook of Porous Solids, Vol. 1, (Eds. F. Schüth, S. Kenneth, W. Sing und J. Weitkamp), Wiley-VCH, **2002**, 276-308.
- [114] D.H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 577-638.
- [115] G. Schay, L.G. Nagy und Szekrenyesy, *Period. Polytechnika* **1960**, 4, 95-117.
- [116] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth und J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Ed., WILEY-VCH, Weinheim **2008**.
- [117] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, Teubner, Stuttgart - Leipzig **1998**.
- [118] S. Hermes, *Dissertation*, Ruhr- Universität Bochum, **2006**.
- [119] G.C. Bond, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 441-475.
- [120] G.C. Bond, D.A. Dowden und N. Mackenzie, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1537-1546.
- [121] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.S. Chang, D.Y. Hong, Y.K. Hwang, S.H. Jung und G. Férey, *Langmuir* **2008**, 24, 7245-7250.
- [122] H.H. Funke, A.M. Argo, C.D. Baertsch, J.L. Falconer und R.D. Noble, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 2499-2502.
- [123] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, in: Solution Chemistry, Vol. 4, (Ed. P.G.T. Fogg), John Wiley & Sons Ltd, Chinchester **1999**.
- [124] H.B. Mostad, T.U. Riis und O.H. Ellestad, *Appl. Catal.* **1990**, 58, 105-117.
- [125] C. Casado, J. Bosque, N. Navascues, C. Tellez und J. Coronas, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 69-75.
- [126] R.W. Broach, *Zeolite Types and Structures*, in: Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, (Ed. S. Kulprathipanja), Wiley-VCH, Weinheim **2010**, 27-59.
- [127] C. Pahl, C. Pasel, M. Luckas und D. Bathen, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, 83, 177-182.
- [128] W. Forst und P.S. Laurent, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 3052-3056.
- [129] M.T. Luebbbers, T. Wu, L. Shen und R.I. Masel, *Langmuir* **2010**, 26, 15625-15633.
- [130] N. Chang, Z.-Y. Gu und X.-P. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13645-13647.

-
- [131] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro und H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 711-717.
- [132] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro und H. Garcia, *Appl. Catal., A* **2010**, 378, 19-25.
- [133] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro und H. Garcia, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8530-8536.
- [134] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro und H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2271-2276.
- [135] P.S. Bárcia, F. Zapata, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues und B.L. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 6101-6103.
- [136] R.H. Holm und F.A. Cotton, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 321-323.
- [137] C.E. Webster, R.S. Drago und M.C. Zerner, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1242-1249.
- [138] A. Henschel, I. Senkovska und S. Kaskel, *Adsorption* **2011**, 17, 219-226.

A Anhang

Verwendete Chemikalien und Geräte

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Chemikalien und Lösungsmittel ohne weitere Reinigung verwendet.

Tab. 3 Verwendete Substrate

Chemikalienname	Formel	Firma	Reinheit
Aluminiumnitrat Nonahydrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Grüssing	98%
Ammoniumfluorid	NH_4F	Merck	98%
Baselite™ Z1200 (ZIF-8)	$\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2$	Aldrich	
1,4-Benzoldicarbonsäure	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	Acros	≥99%
1,3,5-Benzoltricarbonsäure	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$	Alfa Aesar	98%
Chromnitrat Nonahydrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de-Haën	≥98%
Diazabicyclo[2.2.2]octan	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	Aldrich	98%
Eisen(III)acetylacetonat	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	Aldrich	≥99%
Eisenpulver	Fe	Merck	≥99,5%
Flusssäure	HF	Merck	38-40% in Wasser
Kupferniträt Trihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Fluka	98%
Magnesiumnitrat Hexahydrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
2-Methylimidazol	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	Aldrich	99%
2,6-Naphthalindicarbonsäure	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$	Aldrich	99%
Nickelnitrat Hexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99%
Norit A	C	Seva	
Palladium an Kohle	Pd@C	Aldrich	1 Gew.% Pd
Palladium(II)acetylacetonat	$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	Acros	99%
Platin(II)acetylacetonat	$\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	ABCR	98%
Zinknitrat Hexahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	99%
Zinknitrat Tetrahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	98,5%
Benzaldehyd	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	Acros	≥98%
4-tert-Butylstyrol	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$	Alfa Aesar	94%
Cycloocten (stabilisiert)	C_8H_{14}	Acros	95%

Chemikalienname	Formel	Firma	Reinheit
Diphenylacetylen	$C_{14}H_{10}$	Aldrich	98%
Diphenylethan	$C_{14}H_{14}$	ABCR	98%
Ethylbenzol	C_8H_{10}	Acros	≥99%
Ethyl-3-phenylpropionat	$C_{11}H_{14}O_2$	Acros	98%
3-/4-Methylstyrol	C_9H_{10}	Merck	
<i>cis</i> -Stilben	$C_{14}H_{12}$	ABCR	97%
<i>trans</i> -Stilben	$C_{14}H_{12}$	Merck	≥97%
Styrol (stabilisiert)	C_8H_8	Acros	99%
Zimtsäureethylester	$C_{11}H_{12}O_2$	Aldrich	99%

Tab. 4 Verwendete Lösungsmittel

Chemikalienname	Formel	Firma	Reinheit
Chloroform	$CHCl_3$	Fisher Scientific	>99%
cis-/trans-Decalin	$C_{10}H_{18}$	Merck	
Dichlormethan	CH_2Cl_2	VWR	wasserfrei (<10 ppm)
Diethylformamid	$C_5H_{11}NO$	AppliChem	p.A.
Dimethylformamid	C_3H_7NO	VWR	≥99%
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	Merck	≥99,8%
Essigsäureethylester	$C_4H_8O_2$	Merck	≥99,5%
Ethanol	$C_2H_6O_2$	VWR	wasserfrei (<30 ppm)
n-Heptan	C_7H_{16}	VWR	wasserfrei (< ppm)
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	Fluka	≥98%
Mesitylen	C_9H_{12}	Fluka	>98%
Methanol	CH_4O	Sigma Aldrich	≥99%
i-Octan	C_8H_{18}	Merck	≥99,5%
Toluol	C_7H_8	VWR	wasserfrei (<20 ppm)
1,3,5-Triisopropylbenzol	$C_{15}H_{24}$	Aldrich	96%

Tab. 5 Verwendete Geräte

Charakterisierungsmethode	Modell / Methode	Hersteller
Stickstoffphysisorption	Autosorb 1C Quadrasorb NOVA 4000	Quantachrome
Wasserstoffphysisorption	Autosorb 1C	Quantachrome
Weitwinkelröntgenpulverdiffraktometrie (WA-XRD)	Stadi-P Transmission CuK _{α,1} ($\lambda = 0,15405$ nm)	Stoe
Kleinwinkelröntgenpulverdiffraktometrie (SA-XRD)	Nanostar Transmission CuK _{α,1} ($\lambda = 0,15405$ nm)	Bruker
Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GCMS; Flüssigphasenhydrierung)	GC 17A MS QP5000 unpolare BPX5 Säule (5% Phenyl Polysilphenylensiloxan)	Shimadzu SGE
Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (Gasphasenhydrierung)	GC 6890 HP-PLOT Al ₂ O ₃ „S“ HP-PLOT Molsieb	Agilent
Glovebox		Bruker

Publikationen

- Michal Sabo, **Antje Henschel**, Heidrun Fröde, Elias Klemm und Stefan Kaskel. „*Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties.*” J. Mater. Chem. **2007**, 17, 3827-3832.
- Sabine Opelt, Stefan Tuerk, Enrico Dietzsch, **Antje Henschel**, Stefan Kaskel und Elias Klemm. „*Preparation of palladium supported on MOF-5 and its use as hydrogenation catalyst.*” Catal. Commun. **2008**, 9, 1286-1290.
- Antje Henschel**, Kristina Gedrich, Ralph Kraehnert und Stefan Kaskel. „*Catalytic properties of MIL-101.*” Catal. Commun. **2008**, 4192-4194.
- Pia Küsgens, Marcus Rose, Irena Senkovska, Heidrun Fröde, **Antje Henschel**, Sven Siegle und Stefan Kaskel. „*Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption.*” Microporous Mesoporous Mater. **2009**, 120, 325-330.
- Nicole Klein, Irena Senkovska, Kristina Gedrich, Ulrich Stoeck, **Antje Henschel**, Uwe Mueller und Stefan Kaskel. „*A Mesoporous Metal-Organic Framework.*” Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 9954-9957.
- Nicole Klein, **Antje Henschel** und Stefan Kaskel. „*n-Butane adsorption on $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ and MIL-101.*” Microporous Mesoporous Mater. **2010**, 129, 238-242.
- Kristina Gedrich, Irena Senkovska, Nicole Klein, Ulrich Stoeck, **Antje Henschel**, Martin R. Lohe, Igor A. Baburin, Uwe Mueller und Stefan Kaskel. „*A Highly Porous Metal-Organic Framework with Open Nickel Sites.*” Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, 49, 8489-8492.
- Georg Nickerl, **Antje Henschel**, Ronny Grönker, Kristina Gedrich und Stefan Kaskel. „*Chiral Metal-Organic Frameworks and their application in asymmetric catalysis and stereoselective separation.*” Chem. Ing. Tech. **2011**, 83, 90-103.
- Antje Henschel**, Irena Senkovska und Stefan Kaskel. „*Liquid-phase adsorption on Metal-Organic Frameworks.*” in Adsorption, Springer Netherlands **2011**, Vol. 17, 219-226.

Posterbeiträge

- 27. – 29. Februar 2008** **41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland**
M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel
„Synthese und Charakterisierung der Pd-haltigen metall-organischen Netzwerkverbindung MOF-5 und deren Anwendung als Hydrierkatalysator“
- 10. – 13. Juni 2008** **8th International Symposium on Characterisation of Porous Solids, Edinburgh, Großbritannien**
M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel
„Palladium supported by MOF-5: Synthesis, Physisorption and Catalytic Properties“
- 08. – 10. Oktober 2008** **1st International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Augsburg, Deutschland**
A. Henschel, M. Sabo, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel
„Solution Infiltration of Palladium into MOFs: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties“

R. Kraehnert, D. Linke, A. Henschel, S. Kaskel
„Highly active Pd/MIL-101 for catalytic gas-phase hydrogenations“
- 11. – 13. März 2009** **42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland**
A. Henschel, S. Kaskel
„Anwendung der Pd-haltigen metall-organischen Netzwerkverbindung MIL-101 als Hydrierkatalysator“
- 17. – 19. Juni 2009** **MOFCAT Workshop – MOFs on the Road to Applications, Oslo, Norwegen**
A. Henschel, K. Gedrich, S. Kaskel
„Catalytic Properties of Metal-Organic Frameworks“
- 10. – 12. März 2010** **43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland**
A. Henschel, S. Kaskel
„Flüssigphasenadsorption an Metall-Organischen Gerüstverbindungen und ihr Einsatz als Katalysator“
- 23. – 28. Mai 2010** **10th International Conference on Fundamentals of Adsorption, Awaji, Hyogo, Japan**
A. Henschel, I. Senkovska, S. Kaskel
„Liquid-Phase Adsorption on Metal-Organic Frameworks“

04. – 09. Juli 2010 **16th International Zeolite Conference *joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium, Sorrento, Italien***

A. Henschel, I. Senkovska, S. Kaskel
„Liquid-Phase Adsorption on Metal-Organic Frameworks“

05. – 08. September 2010 **MOF2010 – Metal-Organic Frameworks, Marseille, Frankreich**

A. Henschel, I. Senkovska, S. Kaskel
„Liquid-Phase Adsorption on Metal-Organic Frameworks“

N. Klein, I. Senkovska, K. Gedrich, U. Stoeck,
A. Henschel, U. Mueller, S. Kaskel
„DUT-6 – A mesoporous MOF based on BTB and 2,6-NDC“

Vorträge

06. – 10. April 2008 **235th American Chemical Society – National Meeting & Exposition, New Orleans, USA**

K. Gedrich, A. Henschel, M. Sabo, S. Kaskel
„Synthesis, Physisorption and Catalytic properties of Pd/MOF-5“

13. – 18. Juli 2008 **14th International Congress on Catalysis, COEX, Seoul, Korea**

S. Opelt, S. Türk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm
„Preparation of palladium supported on MOF-5 and its use as hydrogenation catalyst“

08. – 10. Oktober 2008 **1st International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Augsburg, Deutschland**

S. Opelt, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, F. Glorius, E. Klemm
„Novel hydrogenation catalysts based on Pd supported on MOF-5“

30. August – 02. September 2009 **GDCh – Wissenschaftsforum Chemie "Mit Chemie sicher leben", Frankfurt am Main, Deutschland**

K. Gedrich, A. Henschel, S. Kaskel
„Hydrogenation activity and Lewis acidic properties of Metal-Organic Frameworks“

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. Stefan Kaskel im Zeitraum von Januar 2007 bis Januar 2011 angefertigt.

Dresden, den 10. Mai. 2011

Antje Henschel